

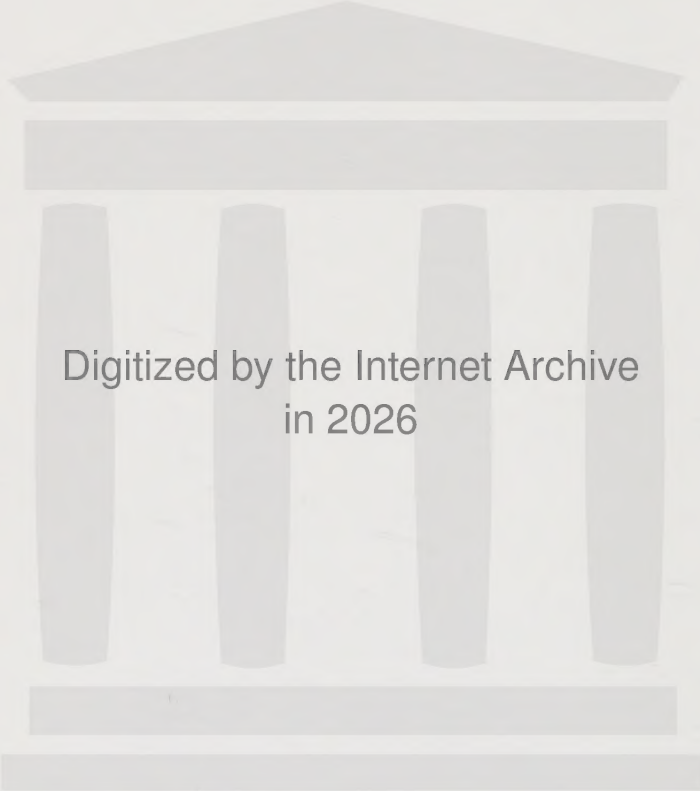
**Bestimmung von Kapazitätsverhältnissen
und Diffusionskoeffizienten für organische Substanzen
in überkritischem CO₂ und Ethan mit
Fluidchromatographie (SFC) bis 200 bar**

DISSERTATION

**zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Ulrich van Wasen
aus Essen**

Bochum November 1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Bestimmung von Kapazitätsverhältnissen
und Diffusionskoeffizienten für organische Substanzen
in überkritischem CO₂ und Ethan mit
Fluidchromatographie (SFC) bis 200 bar

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Ulrich van Wasen
aus Essen

Bochum November 1978

Bestand van de Universiteitsbibliotheek

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

in de Universiteitsbibliotheek

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

UNIVERSITEIT

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek



De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

De Universiteitsbibliotheek is een openbare bibliotheek

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	3
2. Theoretische Betrachtungen	10
2.1 Löslichkeit in überkritischen Lösungsmitteln	10
2.2 Thermodynamische Beschreibungen der Druck- und Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses	13
2.2.1 Zweckmäßige Formulierungen des Kapazitätsverhältnisses	13
2.2.2 Druckabhängigkeit	20
2.2.3 Dichteabhängigkeit	25
3. Apparatur und Meßmethode	29
3.1 Apparatur	29
3.1.1 Erzeugung und Regelung von Druck und Strömung	31
3.1.2 Temperaturmessung und Regelung	34
3.1.3 Probenaufgabe	35
3.1.4 Trennsäulen	38
3.1.5 Detektor	40
3.2 Meßmethode	42

	Seite
4. Ergebnisse systematischer Untersuchungen zu Einflüssen auf das Kapazitätsverhältnis in der SFC	46
4.1 Druck- und Temperaturabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses	49
4.1.1 Messungen mit der mobilen Phase CO ₂	49
4.1.2 Messungen mit der mobilen Phase Ethan	60
4.2 Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses	66
5. Partielle Molvolumina in der Nähe des kritischen Punktes des Lösungsmittels	76
5.1 Theoretische Ansätze	77
5.2 Ergebnisse aus SFC - Experimenten	79
6. Diffusionskoeffizienten in überkritischen verdichteten Lösungsmitteln	94
6.1 Grundlagen zur chromatographischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	94
6.2 Messungen mit der SFC	100
7. Überlegungen zur Praxis der SFC	109
Literaturverzeichnis	114

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Fluidchromatographie (SFC) Kapazitätsverhältnisse und davon abgeleitet partielle Molvolumina für ausgewählte Substanzen bei verschiedenen Temperaturen mit überkritischem CO_2 und Ethan als mobiler Phase bestimmt. Zusätzlich wurden mit der chromatographischen Peakverbreiterungsmethode Diffusionskoeffizienten von Benzol in überkritischem CO_2 gemessen.

Der Fluidchromatograph wurde aus selbst angefertigten und aus käuflichen Bauteilen entworfen und aufgebaut. Er kann für fluid- und flüssigchromatographische Untersuchungen zwischen Raumtemperatur und 250°C sowie bis zu Drücken von 200 bar eingesetzt werden. Eine spezielle Regelung erlaubt, am Säulenausgang Drücke bis 200 bar konstant zu halten. Die UV-Detektion erfolgt unter Säulenbedingungen. In der Arbeit wird eine ausführliche Beschreibung gegeben.

Zur Bestimmung der Kapazitätsverhältnisse k wurden als stationäre Phasen Perisorb A (Silicagel Si 60) und Perisorb RP-8 ("Reversed Phase" Teilchen), welche oberflächenporöse Kugeln darstellen, eingesetzt. Vergleichsmessungen wurden mit LiChrosorb Si 60 (durchgehend poröses Silicagel) gemacht. Als Probesubstanzen konnte mit Naphthalin und Fluoren in der Nähe der kritischen Punkte der mobilen Phasen eine weite Spanne des Kapazitätsverhältnisses ausgemessen werden. Die systematischen Untersuchungen bei 35°C , 40°C und 50°C für CO_2 und bei 40°C für Ethan zeigen, daß die Kapazitätsverhältnisse durch Drucksteigerung von ca. 50 bis 160 bar um ca. 3 Zehnerpotenzen verringert werden können. Dieser Abfall ist umso steiler, je dichter Druck und Temperatur über den kritischen Werten liegen.

Für $\log k (P)$ wurden nur schwachgekrümmte Kurven mit geringer Temperaturabhängigkeit gefunden; in doppelt-logarithmischer Auftragung ergaben sich nahezu Geraden.

Durch Messungen für die mobilen Phasen CO_2 und Ethan bei gleichen Säulen und gleicher Temperatur und vergleichbaren Werten von Druck und Dichte wird ein Vergleich der Lösungseigenschaften dieser beiden Stoffe im überkritischen Bereich möglich. Es ergibt sich über den stationären Phasen eine bessere Löslichkeit im Ethan.

Die thermodynamischen Beziehungen für die Druck- und Dichteabhängigkeit werden für die Annahme eines Adsorptionsmodells ausführlich abgeleitet.

Nach diesen Beziehungen wurden aus den eigenen Meßdaten die partiellen Molvolumina der Proben in den überkritischen Lösungsmitteln bestimmt. Die sehr großen negativen Werte (bis zu $-1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) zeigen einen deutlichen Zusammenhang zur isothermen Kompressibilität des Lösungsmittels und bestätigen bisher wenig überprüfte theoretische Voraussetzungen anderer Autoren über das partielle Molvolumen der gelösten Substanz in der Nähe des kritischen Punktes des reinen Lösungsmittels.

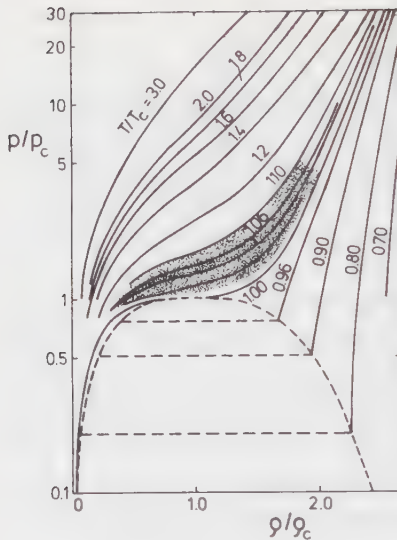
Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Verbreiterung eines Peaks während der Wanderung durch eine leere Kapillare (ca. 100 m) bestimmt; die theoretischen Grundlagen für diese Meßmethode werden aufgeführt. Bei 40°C wurden abhängig vom Druck die Diffusionskoeffizienten von Benzol in CO_2 bestimmt. Die beobachteten D_{12} -Werte liegen z.B. bei $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Dichte $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ (90 bar) und damit in der Größenordnung der Selbstdiffusionskoeffizienten des CO_2 .

1. Einleitung

Die vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der Fluidchromatographie. Als Abkürzung soll die aus dem angelsächsischen Sprachbereich stammende Bezeichnung SFC (für Supercritical Fluid Chromatography) benutzt werden.

Zur Veranschaulichung und zur besseren Einordnung soll dieses Verfahren in kurzer Form von den anderen chromatographischen Verfahren abgegrenzt werden. Das Unterscheidungsmerkmal ist hierbei der Aggregatzustand der mobilen Phase. Diese muß, um mobil sein zu können, einen fluiden Zustand haben; der feste Aggregatzustand scheidet also prinzipiell aus. Es verbleiben die beiden von der Anschauung her bekannten Zustände der Gase und der Flüssigkeiten. Beide werden in einer jeweils hoch entwickelten chromatographischen Technik als mobile Phase genutzt.

Die Unterscheidbarkeit zwischen diesen beiden Zuständen endet am kritischen Punkt des Stoffes. Darüberhinaus befindet sich ein Zustandsbereich, der dadurch gekennzeichnet ist, daß durch Änderungen von Druck und/oder Temperatur keine Phasentrennung auftreten kann. Dieser Teil der $p(T)$ - Zustandsfläche reicht in seinen Eigenschaften vom idealen Gas bis zu denen der Flüssigkeiten.



Kritische Daten

CO_2 :

$$T_c = 304,2 \text{ K}$$

$$p_c = 73,8 \text{ bar}$$

$$\rho_c = 0,466 \text{ g cm}^{-3} \quad (54)$$

C_2H_6 :

$$T_c = 305,4 \text{ K}$$

$$p_c = 47,5 \text{ bar}$$

$$\rho_c = 0,203 \text{ g cm}^{-3} \quad (56)$$

Abb. 1.1 $p(\rho)$ -Zustandsdiagramm in reduzierten Größen .

Mehr Information liefert das $p(V)$ -Zustandsdiagramm, das in abgeänderter Form als $p(\rho)$ -Diagramm mit den reduzierten Größen p/p_c und ρ/ρ_c in Abb. 1.1 dargestellt ist. Die gestrichelten Linien beschreiben den Flüssig-Gas-Phasenübergang. Die waagerechten gestrichelten Linien beschreiben keine Zustände, sondern verbinden die Dichten der koexistierenden Gas- und Flüssigkeitsphasen bei der entsprechenden Temperatur.

Die überkritischen Isothermen ($T/T_c > 1$) sind im ganzen Dichtebereich definiert. Sie zeigen in der Nähe des kritischen Punktes einen sehr flachen Verlauf, d.h. daß hier

durch geringe Druckänderungen starke Dichteänderungen bewirkt werden können. Für den kritischen Punkt besitzt die isotherme Kompressibilität κ den Grenzwert ∞ , so daß in dieser Darstellung eine waagerechte Tangente auftritt. Es läßt sich leicht zeigen, daß es sich um eine Wendetangente handelt.

Der Bereich, in dem der wesentliche Teil der SFC-Experimente durchgeführt wird, ist punktiert eingezeichnet. In dieser Arbeit wurde nur bei Druck- und Temperaturwerten in diesem Gebiet gemessen.

Der Bereich der Flüssigkeit befindet sich rechts der Koexistenzkurve. Der typische Gaszustand liegt bei geringem Druck und hohen Temperaturen bzw. den dort herrschenden geringen Dichten. Das Zustandsdiagramm ist für CO_2 aufgestellt worden. Für das in dieser Arbeit auch benutzte Ethan gilt ein ähnliches Diagramm.

Von Gouw und Jentoft wurde 1975 ein zusammenfassender Artikel über die SFC veröffentlicht (1). Dort wird ein Überblick über den damaligen Stand der Entwicklung gegeben. Von den dort aufgeführten Arbeiten sollen hier nur wenige angesprochen werden.

Die ersten SFC-Experimente wurden 1962 von Klesper, Corwin und Turner veröffentlicht (2). In den Jahren 1966/67 veröffentlichten Sie, Rijnders und van Beersum eine Artikel-

serie, die neben theoretischen Beschreibungen eine Vielzahl grundsätzlicher Experimente enthält (3-6). Die Arbeiten der Gruppe um Giddings (z.B. 7,8) beschäftigen sich im wesentlichen mit sehr hohen Drücken weit oberhalb des kritischen Wertes.

Neuere Arbeiten stammen von Gouw und Jentoft (9), Klesper und Hartmann (10, 11), Niemann und Roger (12) und Asche (13). Die vorliegende Dissertation schließt an die Arbeiten von Bartmann (14-17) an diesem Institut an und führt eigene Untersuchungen fort (18,19).

Die SFC ist in ihrem Anfangsstadium als eine Methode betrachtet worden, die die damals beträchtliche Lücke zwischen Gaschromatographie (GC) und Flüssigkeitschromatographie (LC) schließen könnte. Anfängliche Ergebnisse und z.T. übersteigerte Vorstellungen von den Eigenschaften eines "überkritischen Fluids" ließen große Erwartungen aufkommen. Inzwischen ist die Leistungsfähigkeit besonders der LC jedoch so gesteigert worden, daß bereits von ihr aus Überschneidungen zur GC bestehen, so daß diese Lücke als weitgehend gefüllt angesehen werden kann. Daher sind neuere SFC-Arbeiten (11,9) durchweg für spezielle anwendungsorientierte Problemstellungen ausgearbeitet worden, allerdings ist die der GC vergleichbare leichte Abtrennbarkeit der Probe von der mobilen Phase bei geringen Temperaturen, verbunden mit Lösungseigenschaften bei tiefen Temperatu-

ren wie sie der LC entsprechen, eine Besonderheit der SFC (vgl. Gouw und Jentoft (9)).

Wegen der engen fachlichen Beziehung soll hier auch die Extraktion mit überkritischen Lösungsmitteln (Fluidextraktion) erwähnt werden. Während der endgültigen Fertigstellung dieser Arbeit erschien ein Heft der Angewandten Chemie (20), mit acht Artikeln zu diesem Thema, die als Vorträge beim Symposium "Extraktion mit überkritischen Gasen" (Essen, Juni 1978) gehalten wurden. Diese Zusammenstellung ist bestens geeignet, den momentanen Wissensstand über die Fluidextraktion mit den angrenzenden Gebieten zu vermitteln.

Die besondere Bedeutung dieses Verfahrens liegt in der leichten Trennbarkeit von Extraktionsmittel und Extrakt. Spezielle Bedeutung für die Extraktion im Lebensmittelsektor besitzt das CO_2 wegen seiner physiologischen Unbedenklichkeit. Die Anwendungen der Fluidextraktion reichen vom analytischen Sektor der Probenaufbereitung (21,22) über die Aufbereitung von Genußmitteln (z.B. 23,24) bis zur Trennung von Glyceriden (25). Diese Thematik soll hier nicht weiter abgehandelt werden.

Grundsätzliche Probleme wie z.B. das Verteilungsgleichgewicht und dessen Änderung mit den Versuchsparametern spielen in der Extraktion und in der Chromatographie eine gleichbedeutende Rolle. Weitere gemeinsame Themenbereiche

sind die Diffusion und der Stoffübergang. Hier besitzt die SFC mit ihrer flexiblen Meßtechnik die Möglichkeit, wichtige Grundlagen für technische Prozesse zu liefern. Die hier vorgelegte Arbeit kann mit ihren Untersuchungen zu grundsätzlichen Formen der Druckabhängigkeit des Verteilungsgleichgewichts und der Temperaturabhängigkeit nicht nur Aussagen für den chromatographischen Bereich, sondern auch für die Extraktion liefern. Die Messungen von Diffusionskoeffizienten besitzen auch für beide Bereiche Wichtigkeit.

Abgesehen von diesen praktischen Gesichtspunkten können durch die Chromatographie mit überkritischen Lösungsmitteln Erkenntnisse über das sehr interessante Verhalten von Stoffen in der Nähe ihres kritischen Punktes gewonnen werden. Die vielfältigen und besonderen Phänomene in diesem Bereich sind häufig experimentell nur schwer zugänglich, so daß jede Möglichkeit der Untersuchung genutzt werden sollte. Die Bestimmung der partiellen Molvolumina und der Diffusionskoeffizienten aus SFC-Experimenten können dazu beitragen, die Kenntnisse über Vorgänge im kritischen Bereich zu vervollständigen. Diese Vorstellungen haben sich in der letzten Zeit sehr stark entwickelt und stehen noch in der Diskussion. Jede experimentelle Untersuchung kann zur weiteren Klärung beitragen und neue Anstöße liefern.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen soll auch noch erwähnt werden, daß die Arbeit durch ihre Vielfältigkeit sich für den Bearbeiter besonders interessant gestaltet hat. Die Arbeitstechnik und Instrumentation der Chromatographie ist weit über die physikalische Chemie hinaus von großer Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit war es notwendig, auf der instrumentellen Seite wesentliche Änderungen und Anpassungen an die ungewöhnlichen Problemstellungen vorzunehmen.

Zu dieser interessanten experimentellen Seite kommen die theoretischen Überlegungen, die weite Bereiche der physikalischen Chemie umfassen. Neben den Hauptgebieten der Chromatographie und der Thermodynamik der Mischungen besonders unter Druckeinfluß mußte die Adsorption berücksichtigt werden. Die Beschäftigung mit der schwierigen Materie der Phänomene in der Nähe eines kritischen Punktes ist eine reizvolle Aufgabe. Als weiteres wurde der Themenbereich der Diffusion bearbeitet, wobei die für die Meßtechnik wichtige Strömungslehre in die technische Chemie hineinreicht.

Für den Bearbeiter ist diese Vielschichtigkeit ein wesentlicher Anreiz, der zu den oben genannten Anlässen hinzukommt.

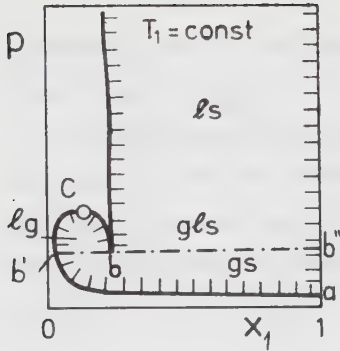
2. Theoretische Betrachtungen

Im ersten Teil dieses Kapitels sollen in kurzer Form Grundlagen aufgezeigt werden, die für das Verständnis der Fluidchromatographie wesentlich sind. Im zweiten Teil werden zweckmäßige Umformungen des Kapazitätsverhältnisses aufgeführt. Es folgt eine ausführliche thermodynamische Beschreibung der Abhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses vom Druck und von der Dichte der mobilen Phase.

2.1 Löslichkeit in überkritischen Lösungsmitteln

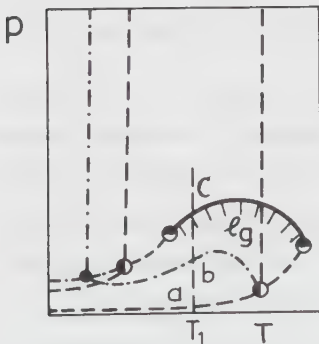
Die besonderen Lösungseigenschaften von überkritischen Lösungsmitteln sind seit langem bekannt. Bereits 1879 haben Hannay und Hogarth (26) die Löslichkeit von Salzen in überkritischem Ethanol beobachtet. Den jetzigen Stand der Erkenntnisse über dieses Gebiet zu beschreiben, würde auch in komprimierter Form zu aufwendig. Es sei auf eine Auswahl an Literatur verwiesen (27-31).

Zur Beschreibung der Verhältnisse für die in dieser Arbeit auftretenden Systeme soll ein einfacher Typ eines Phasendiagramms herangezogen werden. In Abb. 2.1 wird in anschaulicher Form ein isothermer $p(x)$ - Schnitt einer binären Mischung wiedergegeben. Die betrachtete Temperatur (T_1 - siehe Abb. 2.2) liegt zwischen dem kritischen Punkt



- s fest
- l flüssig
- g gasförmig
- C Kritischer Pkt.

Abb. 2.1 Isothermer $p(x)$ -Schnitt einer binären Mischung (festes reines 1; überkritisches reines 2)



- — — Kritische Kurve
- — — Phasenlinien der Reinstoffe
- - - Dreiphasenlinie
- Quadrupelpunkt
- Tripelpunkte der Reinstoffe
- Kritische Punkte der Reinstoffe

Abb. 2.2 $p(T)$ -Diagramm einer binären Mischung

des Stoffes 2 und dem Tripelpunkt des Stoffes 1. Punkt a entspricht dem Dampfdruck des reinen Feststoffes 1. Bei b liegt ein Punkt der Drei-Phasen-Linie des Systems. Im Gleichgewicht stehen der Festkörper (b'') mit der gesättigten Lösung (b) und der Gasphase (b'). Bis zum kritischen Punkt (C) sind die Gasphase und die flüssige Phase noch unterscheidbar. Darüber hinaus liegt ein Gleichgewicht fluid-fest vor.

Der Kurvenverlauf von a nach b' kann für nicht zu hohe Dichten der Gasphase mit einer Zustandsgleichung in Virialform beschrieben werden (27,29). Zur Beschreibung der Löslichkeit des Feststoffes in Gasen höherer Dichte sind in einigen Fällen andere Zustandsgleichungen z.B. vom Typ der van der Waals-Gleichung herangezogen worden (32).

Die quantitativen Verhältnisse sind in Abb. 2.1 nicht richtig dargestellt. Dies zeigt der Vergleich der Punkte a und C, die im System Naphthalin (1) + CO_2 (2) bei ca. 10^{-3} bar bzw. ca. 100 bar liegen. Für diese Arbeit ist es aber nur wichtig, daraufhinzuweisen, daß auch bei solchen Systemen für sehr geringe Konzentrationen des Feststoffes ein Bereich der homogenen Mischbarkeit mit dem überkritischen Stoff besteht. Für diesen homogenen Bereich kleiner Konzentrationen wird im folgenden die übliche thermodynamische Beschreibung einer binären Mischung gewählt.

Um den isothermen $p(x)$ -Schnitt einordnen zu können, wird in Abb. 2.2 die Projektion eines Phasendiagramms auf die $p(T)$ -Fläche wiedergegeben, das die Verhältnisse im Naphthalin + CO_2 System beschreiben könnte. Da diese Arbeit sich nur mit Temperaturen dicht oberhalb des kritischen Punktes des Stoffes 2 (entsprechend T_1) beschäftigt, sind die weiteren Informationen zur Abb. 2.2 der Legende zu entnehmen.

2.2 Thermodynamische Beschreibungen der Druck- und Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses

2.2.1 Zweckmäßige Formulierungen des Kapazitätsverhältnisses

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene stationäre Phasen eingesetzt. Bei dem Silicagel sind die Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Oberfläche als Adsorption zu betrachten. Schwieriger werden die Verhältnisse bei den "Reversed Phase" - Teilchen (Beschreibung s. Kap. 3.1.4). In der Flüssigkeitschromatographie wird die "Reversed Phase" normalerweise als modifizierte Adsorptionsfläche betrachtet (33). Da aber auch ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge der aufgetragenen Organosilanverbindungen und dem Kapazitätsverhältnis beobachtet wird (34), sollte man gleichfalls die Möglichkeit einer Flüssigkeit auf der Oberfläche in Betracht ziehen.

Da den Vorgängen in der stationären Phase nicht das eigentliche Interesse dieser Arbeit gilt, soll der bevorzugte Mechanismus der Adsorption angenommen werden. An entsprechenden Stellen wird jedoch auch auf die Möglichkeit eines Lösungsvorganges eingegangen.

In diesem Fall ist das Kapazitätsverhältnis

$$k = \frac{\text{Probemenge in der stat. Phase} / \text{Längeneinheit}}{\text{Probemenge in der mob. Phase} / \text{Längeneinheit}} \quad (2-1)$$

in verschiedenen Umformungen beschrieben (z.B. 35,36):

$$k_i = \frac{c_i''}{c_i'} \cdot \frac{V''}{V'} = \frac{x_i''}{x_i'} \cdot \frac{\sum n''}{\sum n'} \quad (2-2a)$$

$$= K_i \cdot \frac{V''}{V'} \quad (2-2b)$$

Hier bezeichnet ' die mobile und " die stationäre Phase. c_i sind Konzentrationen und x_i Molenbrüche der Probe i . V' und V'' geben die Volumina der mobilen und der stationären Phase an. K_i ist der NERNST'sche Verteilungskoeffizient für die Verteilung der Probe i zwischen den Phasen ' und ". Die Gesamtstoffmengen in diesen Phasen wurden durch $\sum n$ bezeichnet. Alle Größen sind ursprünglich auf ein differentiellcs Säulenstück bezogen. Da die chromatographische Säule in Längsrichtung als homogen angesehen wird, können sie als Eigenschaft der gesamten Säule betrachtet werden. In der SFC ist das Volumen in der mobilen Phase in der Säule

konstant (das Silicagel und die Stahlsäule sind keiner Verformung unterworfen, die berücksichtigt werden müßte), aber die Molzahl in diesem Volumen wird durch die Dichteänderung stark beeinflußt. Wird die Stoffmenge der Probe sehr klein gegenüber allen anderen Stoffmengen gehalten, so kann man annähern:

$$\begin{aligned}\sum n'' &= n'' \\ \sum n' &= n' = \frac{V' \rho'}{M'}\end{aligned}\quad (2-3)$$

(siehe auch Gl. 21-23).

Hier ist ρ' die Dichte der reinen mobilen Phase und M' die Molmasse des mobilen Stoffes.

Für die weiteren Überlegungen ist die Schreibweise:

$$k_i = \frac{x_i''}{x_i'} \cdot \frac{1}{\rho'} \cdot \frac{n'' M'}{V'} \quad (2-4)$$

vorteilhaft, da mit M' und V' die Größen zusammengefaßt sind, auf die Druck und Temperatur keinen Einfluß haben. Dies trifft auch näherungsweise für n'' zu; hier ist die jedoch nicht immer gültige Annahme gemacht worden, daß sich die mobile Phase nicht nennenswert in der stationären Phase löst.

Ist die stationäre Phase keine Flüssigkeit, sondern eine Adsorptionsoberfläche, so müssen die Beschreibungen, die sich auf diese Phase beziehen, geändert werden. Es soll eine analoge Form für k gefunden werden, deren Bedeutung durch die ausführliche Herleitung klargemacht wird.

Die Umschreibungen in der mobilen Phase werden unverändert beibehalten.

$$n_i' = c_i' V' = x_i n'$$

Für die adsorbierten Teilchen wird als Konzentrationsmaß die Grenzflächenkonzentration Γ_i benutzt, die die Stoffmenge der Probe pro Flächeneinheit angibt $[\text{mol m}^{-2}]$.

$$n_i'' = A_s \cdot \Gamma_i \quad (2-5)$$

Hierbei ist A_s die Oberfläche der stationären Phase in der Säule (definiert in einem differentiellen Säulenstück; bei homogener Säule integrierbar zur Gesamtoberfläche).

Damit erhält man:

$$k_i = \frac{\Gamma_i}{c_i'} \cdot \frac{A_s}{V'} \quad (2-6)$$

Diese Schreibweise macht deutlich, daß in der Adsorptionschromatographie der geometrische Einfluß auf das Kapazitätsverhältnis nicht vom Verhältnis der Volumina, sondern vom Verhältnis der Adsorptionsoberfläche zum Volumen der mobilen Phase abhängt. Diese Größe ist gegenüber dem Volumenverhältnis nicht dimensionslos. Der stoffliche Einfluß wird hier durch den ebenfalls nicht dimensionslosen Ausdruck Γ/c' ausgedrückt. Dieser ersetzt den NERNST'schen Verteilungskoeffizienten c''/c' .

Der Quotient Γ/c' ist durch die jeweils gültige Adsorptionsisotherme zu beschreiben. Da für die chromatographische Auswertung ein linearer Zusammenhang notwendig ist und bei entsprechend kleinen Probenkonzentrationen gemessen wurde, soll als Beispiel die Langmuir - Isotherme herangezogen werden, deren Anfangssteigung durch eine Gerade angenähert werden kann. Eine Schreibweise (z.B. 37) lautet:

$$\Theta = \frac{k_a c}{k_d + k_a c} = \frac{c}{\frac{k_d}{k_a} + c} \quad (2-7)$$

Hier ist c die Konzentration in der Phase über dem Adsorptionsmittel und damit entsprechend der obigen Beschreibung gleich c'_i . k_a und k_d sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption bzw. für die Desorption.

Für kleine Konzentrationen kann angenähert werden:

$$\Theta_i = \frac{k_{a,i}}{k_{d,i}} \cdot c'_i \quad (2-8)$$

Der Bedeckungsgrad Θ_i wird aus der Grenzflächenkonzentration Γ_i erhalten durch:

$$\Theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{i,m}} \quad (2-9)$$

Dabei ist $\Gamma_{i,m}$ die Stoffmenge pro Oberfläche bei dichtester Anordnung (Monoschichtkapazität) und entspricht einer Sättigungskonzentration.

Mit diesem Zusammenhang ergibt sich für den stofflichen Anteil des Kapazitätsverhältnisses

$$\frac{\int_i}{c_i} = \frac{k_{a,i}}{k_{d,i}} \cdot \int_{i,m} = K_{a,i} \quad (2-10)$$

und

$$k_i = K_{a,i} \cdot \frac{A_s}{V'} \quad (2-11)$$

Dieses K_a ist proportional der Gleichgewichtskonstante des Reaktionsschrittes Adsorption $\rightleftharpoons$ Desorption.



Sie hat damit die Bedeutung eines Verteilungskoeffizienten.

Wird als weiterer Schritt auf der Oberfläche A_s ein Volumen V_s durch eine konstante Schichtdicke h (Höhe der Monoschicht) definiert,

$$V_s = h \cdot A_s = V'' \quad (2-12)$$

so kann der geometrische Anteil in der Form

$$\frac{A_s}{V'} = \frac{V''}{h \cdot V'} \quad (2-13)$$

geschrieben werden (38).

Wird diese Schichtdicke zur Umrechnung der Stoffmenge pro Oberfläche Γ in eine Stoffmenge pro Oberflächenvolumen V_s benutzt,

$$c_s = \frac{\Gamma}{h} = c'' \quad (2-14)$$

so kann das Kapazitätsverhältnis für die Adsorptionschromatographie in voller Analogie zur Verteilungschromatographie geschrieben werden.

$$k = \frac{c''}{c'} \cdot \frac{V''}{V'} \quad (2-15)$$

Von Unger und Schick-Kalb (39,40) wurde die Proportionalität zwischen k und A_s in der Flüssigkeits-Adsorptionschromatographie überprüft und bestätigt. Der anfänglich lineare Teil einer Adsorptions - Isotherme beschrieben durch c''/c' wird bei Kiselev und Yashin (41) als HENRY'sche Konstante bezeichnet. Von Valentin und Guiochon (42) wird ein Ausdruck speziell für die Gas-Adsorptionschromatographie beschrieben. Eine gleiche Beschreibung wird für das Kapazitätsverhältnis in der Reversed Phase - Chromatographie gewählt (43).

2.2,2 Druckabhängigkeit

Um den Vorgang der chromatographischen Retention zu beschreiben, die durch die Verteilung einer Probe auf die ruhende und die mobile Phase zustande kommt, wird ein Formalismus gewählt, der aus dem Bereich der Adsorption an Festkörpern aus Lösungen entstammt (44,45).

Für die beteiligten Stoffe werden für die Probe der Index 1 und für das Lösungsmittel 2 gewählt. Die mobile Phase wird durch ' und die stationäre Phase, hier die adsorbierte Schicht, durch " bezeichnet. Die beiden Stoffe 1 und 2 können sich in den beiden Phasen ' und " aufhalten. Die chemischen Potentiale werden angesetzt zu:

$$\mu_1' = \mu_1^{\circ'} + RT \ln x_1' \gamma_1' \quad (2-16)$$

und
$$\mu_1'' = \mu_1^{\circ''} + RT \ln x_1'' \gamma_1'' - \sigma a_1 \quad (2-17)$$

Mit γ_i sollen hier die Aktivitätskoeffizienten bezeichnet werden. σ ist die Grenzflächenspannung bei der entsprechenden Zusammensetzung und a_i ist die partielle molare Fläche von i auf der Oberfläche und läßt sich veranschaulichen durch den Platzbedarf eines Mols der Teilchen i auf der Oberfläche (wieder bei gegebener Zusammensetzung).

Die Praxis der Chromatographie mit kleinen Probemengen bestimmt die Festlegung der Standardpotentiale μ_i . Für den

gelösten Stoff wird entsprechend der HENRY'schen Normierung auf eine ideal-verdünnte Lösung der Aktivität 1 des gelösten Stoffes (∞) bezogen.

$$\mu_1^{\circ} = \mu_1^{\infty} \quad (2-18)$$

Für das Lösungsmittel wird der reine Stoff (*) als Bezugszustand gewählt.

$$\mu_2^{\circ} = \mu_2^{*} \quad (2-19)$$

Aus diesen Festlegungen folgt:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1' = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1'' = 1 \quad (2-20)$$

und

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2' = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2'' = 1 \quad (2-21)$$

Diese unsymmetrische Normierung (32) kann eine Einschränkung der Aussagekraft der Ergebnisse bedeuten. In dem vorliegenden Fall ist es aber notwendig, die Zahl der in Betracht zu ziehenden Größen möglichst klein zu halten. Alle zu messenden Effekte sind anhand der Standardpotentiale bzw. deren Ableitungen zu diskutieren.

Die beiden Stoffe sind an Austauschvorgängen zwischen den beiden Phasen beteiligt.



Wird für die Phase " angenommen, daß es sich um eine Monoschicht auf dem Adsorbens handelt, so ist deren Fläche nicht veränderlich. Bei der Beschreibung des Gesamtaus-
tausches muß der Flächenbedarf der Spezies 1 und 2 auf der Oberfläche berücksichtigt werden. Um die partiellen molaren Flächen a_1 zu dimensionslosen stöchiometrischen Koeffizienten zu machen, wird mit der Einheitsgröße $a^\ominus$ der partiellen molaren Fläche multipliziert und man erhält:

$$\frac{a^\ominus}{a_1} (1)' + \frac{a^\ominus}{a_2} (2)'' \rightleftharpoons \frac{a^\ominus}{a_1} (1)'' + \frac{a^\ominus}{a_2} (2)' \quad (2-22)$$

Für das Gleichgewicht dieser Austauschreaktion gilt:

$$\frac{a^\ominus}{a_1} \mu_1' + \frac{a^\ominus}{a_2} \mu_2'' = \frac{a^\ominus}{a_1} \mu_1'' + \frac{a^\ominus}{a_2} \mu_2' \quad (2-23)$$

Werden die Potentiale aus den Gl. 16 u. 17 eingesetzt, so erhält man die Gleichgewichtskonstante K zu:

$$K = \frac{x_1'' \cdot \gamma_1''}{x_1' \cdot \gamma_1'} \left(\frac{x_2' \cdot \gamma_2'}{x_2'' \cdot \gamma_2''} \right)^{1/r} \quad r = \frac{a_2}{a_1} \quad (2-24)$$

oder für alle $\gamma_i = 1$ aus den Gl. 20 u. 21:

$$K = \frac{x_1''}{x_1'} \left(\frac{x_2'}{x_2''} \right)^{1/r} \quad (2-25)$$

Aus den nicht konzentrationsabhängigen Variablen der

Gl. 23 wird dieses K bestimmt zu:

$$K = \exp \left[\left\{ (\mu_1^{\infty '} - \mu_1^{\infty ''}) - \frac{1}{r} \cdot (\mu_2^{*'} - \mu_2^{*''}) \right\} / RT \right]. \quad (2-26)$$

Zur Vereinfachung wird abgekürzt:

$$\mu_1^{\infty '} - \mu_1^{\infty ''} = \Delta \mu_1 \quad (2-27a)$$

$$\mu_2^{*'} - \mu_2^{*''} = \Delta \mu_2 \quad (2-27b)$$

Damit erhält man den Zusammenhang:

$$RT \ln \frac{x_1''}{x_1'} \cdot \left(\frac{x_2'}{x_2''} \right)^{1/r} = \Delta \mu_1 - \frac{1}{r} \cdot \Delta \mu_2. \quad (2-28)$$

Da in die Gl. 25 bereits die Bedingung $x_2 \rightarrow 1$ eingegangen ist, soll hier angenommen werden, daß der Quotient x_2'/x_2'' nicht wesentlich verschieden von 1 ist. Mit dieser Annahme in Gl.(2-4) eingesetzt erhält man:

$$RT \ln k = \Delta \mu_1 - \frac{1}{r} \Delta \mu_2 - RT \ln p' + RT \ln \frac{n''M''}{V'}. \quad (2-29)$$

Von diesem Ausdruck ausgehend werden die Druck- und Dichtabhängigkeiten des Kapazitätsverhältnisses abgeleitet.

Die Differentiation nach dem Druck kann direkt mit der Gl. 29 durchgeführt werden.

$$RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = \Delta v_1 - \frac{1}{r} \Delta v_2 - \frac{RT}{p'} \cdot \frac{\partial p'}{\partial p} \quad (2-30)$$

Hier erscheinen die druckunabhängigen Größen n'', M' und v' nicht mehr. Die Terme Δv_1 und Δv_2 sollen zur Erläuterung wieder aufgespalten werden:

$$\Delta v_1 = v_1^{\infty ' } - v_1^{\infty '' } \quad (2-31a)$$

$$\Delta v_2 = v_2^{*'} - v_2^{*''} \quad (2-31b)$$

$v_1^{\infty ' }$ und $v_1^{\infty '' }$ sind die partiellen Molvolumina der Probe in den Phasen ' und '' und zwar jeweils die Grenzwerte für unendliche Verdünnung. Bei $v_2^{*'}$ handelt es sich um das Molvolumen des reinen Lösungsmittels. Das Molvolumen $v_2^{*''}$ entspricht dem Volumen einer molaren Monoschicht des Lösungsmittels auf der Oberfläche.

Diese Größen sind in ihrem Wert nicht zugänglich, aber es kann aus der Modellvorstellung die Differenz $v_1^{\infty ''} - 1/rv_2^{*''}$ abgeschätzt werden. r ist oben (Gl. 24) eingeführt worden als das Verhältnis des Platzbedarfs eines Teilchens 2 zu dem eines Teilchens 1. Die erste Näherung besteht jetzt in der Annahme, daß diese partiellen molaren Flächen durch die partiellen Molvolumina der Spezies beschrieben werden (45).

$$\frac{a_1}{a_2} \approx \frac{v_1^{\infty ''}}{v_2^{\infty ''}} \quad (2-32)$$

wobei hier nur die Grenzfälle $v_1^{\infty ''}$ und $v_2^{*''}$ zu berücksich-

tigen sind. Damit ergibt sich

$$V_1^{\infty} - \frac{1}{r} V_2^{*} \approx V_1^{\infty} - \frac{V_1^{\infty}}{V_2^{*}} \cdot V_2^{*} = 0 \quad (2-33)$$

und

$$RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = V_1^{\infty} - \frac{1}{r} V_2^{*} - \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \quad (2-34)$$

2.2.3 Dichteabhängigkeit

Um die Abhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses von der Dichte der mobilen Phase abzuleiten, muß die Gl. 29 umgestellt werden. Die Eigenschaften in der stationären Phase sind nicht direkt von der Dichte der darüber liegenden mobilen Phase abhängig, sondern von dem Druck, den diese ausübt. Damit wird eine andere Zusammenfassung als in den Gln. 27 notwendig:

$$\mu_1^{\infty} - \frac{1}{r} \mu_2^{*} = \Delta \mu' \quad (2-35a)$$

$$\mu_1^{\infty} - \frac{1}{r} \mu_2^{*} = \Delta \mu'' \quad (2-35b)$$

Zur Differentiation sind einige weitere Überlegungen notwendig. Aus den GIBBS'schen Fundamentalgleichungen folgt die formale Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial v} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial v \partial n_i} \right)_{T, n_j} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} \quad (2-36)$$

Für die vorliegende verdünnte Lösung können Näherungen eingeführt werden:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \approx n_2 V_2 \quad (2-37)$$

Für das fast reine Lösungsmittel 2 kann das partielle Molvolumen in der Mischung durch das Molvolumen des reinen Stoffes ersetzt werden.

$$V \approx n_2 \cdot V_{m,2}^* \quad (2-38)$$

Weiterhin gilt:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_1}{n_2} \quad (2-39a)$$

$$n_1 \approx x_1 n_2 \quad (2-39b)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial V_{m,2}^*} \right)_T &= \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial V} \right)_{T, n_2} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial V_{m,2}^*} \right)_{T, n_2} \\ &= - \left(\frac{\partial p}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_2} \cdot n_2 \end{aligned} \quad (2-40)$$

und mit Gl. 39b

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial V_{m,2}^*} \right)_{T, n_2} &= - \left(\frac{\partial p}{n_2 \partial x_1} \right)_{T, V, n_2} \cdot n_2 \\ &= - \left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_{T, V, n_2} \end{aligned} \quad (2-41)$$

Für μ_2^* , das Potential des reinen Lösungsmittels erhält man:

$$\left(\frac{\partial \mu_2^*}{\partial v_{m,2}} \right)_{T, n_1} = \left(\frac{\partial^A \mu_{m,2}}{\partial v_{m,2}} \right)_{T, n_1} = -p. \quad (2-42)$$

Um endgültig die Abhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses von der Dichte der mobilen Phase zu beschreiben, ist eine nochmalige Nachdifferentiation notwendig.

$$v_{m,2}^* = \frac{M_2}{\rho'} \quad (2-43)$$

$$\left(\frac{\partial v_{m,2}^*}{\partial \rho'} \right)_T = - \frac{M_2}{\rho'^2} \quad (2-44)$$

Alle Eigenschaften in der stat. Phase sind über den Druck mit der Dichte der mob. Phase verbunden, so daß eine Differentiation in der Form

$$\left(\frac{\partial}{\partial \rho'} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial p} \right) \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \rho'} \right) \quad (2-45)$$

durchgeführt werden müßte. Die Ausdrücke für diese Druckabhängigkeiten sind in den Gln. 30-34 zu ≈ 0 abgeschätzt worden.

Wird mit Gleichung 29 nach dieser Weise verfahren, so erhält man

$$RT \ln k = \Delta \mu' - RT \ln p' - \Delta \mu'' + RT \ln \frac{n'' M'}{V'} \quad (2-46)$$

$$RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p'} \right)_T = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T - \frac{1}{r} p \right] \frac{M_2}{p'^2} - \frac{RT}{p'}. \quad (2-47)$$

Der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_{T, V, n_j}$$

der hier nur für $x_1 \ll 1$ hergeleitet wurde, findet in der Thermodynamik selten Anwendung und soll deshalb in seiner Bedeutung veranschaulicht werden. In einem Gefäß mit konstantem Volumen und bei konstanter Temperatur befindet sich ein Mol des Lösungsmittels (2). Entsprechend den Bedingungen wird eine sehr kleine Menge von 1 zugegeben. Dieses Δn_1 ist zahlenmäßig gleich dem Δx_1 .

Da Volumen und Temperatur konstant gehalten werden, kann das System nur durch eine Änderung des Druckes Δp reagieren. Das Verhältnis

$$\frac{\Delta p}{\Delta x_1}$$

ist eine Beschreibung des Differentialquotienten aus Gl. 47.

3. Apparatur und Meßmethode

3.1 Apparatur

Aufgrund des Meßprogramms, das gegenüber den bisherigen Anforderungen an die Apparatur starke Erweiterungen, aber auch Einschränkungen brachte, mußte der bewährte Fluidchromatograph von D. Bartmann (15) in fast allen Baugruppen neu konzipiert werden.

Das Bestreben, andere mobile Phasen als CO_2 zu benutzen, machte es notwendig, einen anderen Detektor als den FID einzusetzen, da dieser nur für unbrennbare Trägergase geeignet ist. Als Alternative bot sich der in der LC bewährte UV-Detektor an.

Weiterhin bringt die Umstellung auf ein anderes Trägergas wegen der geänderten kritischen Temperatur höhere Anforderungen an den Thermostaten. Um auch z.B. die kritische Temperatur von Isopropanol ($235,3^\circ\text{C}$) überschreiten zu können, wurde das Wasserbad durch einen Luftthermostaten ersetzt, der bis zu Temperaturen von 250°C geeignet ist.

Eine weitere Konstruktionsänderung wurde bei der Einspritzvorrichtung vorgenommen, wo ein Bauteil aus einem käuflichen Hochdruck-Flüssigkeitschromatographen eingesetzt wurde.

Einschränkungen konnten vorgenommen werden, da es nicht das Bestreben war, den Höchstdruckbereich zu untersuchen, sondern die Abhängigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes

(bis ca. $3 \times p_c$). Da nur wenige in Frage kommende Substanzen kritische Drücke über 100 bar (z.B. H_2O : 226,8 bar; NH_3 : 111,3 bar) aufweisen, wurde die gesamte Apparatur für einen Höchstdruck von 200 bar konzipiert.

Diese Beschränkung wirkt sich auf fast alle Baugruppen in einer erheblichen Verringerung des technischen Aufwandes aus und bringt in vielen Fällen eine leichtere Handhabung mit sich. Die Besonderheiten der einzelnen Baugruppen werden im folgenden einzeln aufgeführt.

3.1.1 Erzeugung und Regelung von Druck und Strömung

Als mobile Phase wurden CO_2 und Ethan eingesetzt (L 1). Beide wurden aus Stahlflaschen entnommen. Zur Erzeugung des gewünschten Druckes wird eine elektrisch betriebene Doppelkolben - Membranpumpe (MP) (L 2) eingesetzt. Vorteile dieses Pumpentyps liegen darin, daß durch die Membran eine vollständige Trennung von Fördermedium und Druckübertragungsflüssigkeit oder Schmierstoffen erfolgte. Die im Gegentakt arbeitenden Kolbenhübe bewirken eine starke Glättung der Pumpenstöße. Die restliche Pulsation wird im Puffervolumen (P) abgefangen. Um die mobile Phase im sehr kompressiblen überkritischen Zustand zu halten, befindet sich der Behälter im Thermostaten (Th_1).

Zur Regelung des Druckes wird die Druckabhängigkeit des Wirkungsgrades der Pumpe ausgenutzt. Bei einer geeigneten

Einstellung des Kolbenhubes fördert die Pumpe mehr mob. Phase in das System, als von der Strömungsregelung abgegeben wird. Während dieser Phase steigt der Druck im Chromatographen an. Mit steigendem Druck nimmt aber der Wirkungsgrad der Pumpe ab und somit sinkt die geförderte Menge, bis die abströmende und zugeführte Menge gleich sind und sich ein konstanter Druck einstellt.

Zu Beginn der Messungen wurde die Einstellung per Hand vorgenommen. Später kam ein PI-Regler (L 3) zum Einsatz. Die Regelgröße ist das Signal der Druckmeßdose (DD) (L 4) am Ende der Säule. Geregelt wird die Hubhöhe eines Kolbens während der zweite Kolben eine von Hand eingestellte Grundlast fördert. Die Regelcharakteristik wurde so eingestellt, daß zugunsten einer großen Regelgenauigkeit auf eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts verzichtet wurde. Der Regler ist geeignet für den Anschluß eines Programmgebers.

Der Druck wird an den aus der Abb. 2.1 ersichtlichen Stellen durch die Manometer M_1 bis M_4 und die Druckmeßdose (DD) gemessen. Bei M_3 handelt es sich um ein Feinmeßmanometer (L 5) mit einem Meßbereich von 300 bar. Das Signal der Druckmeßdose am Ende der Säule wird digital angezeigt und auf dem Schreiber (L 6) registriert.

Die Regelung der Strömung in der Trennsäule erfolgt über ein zweites unabhängiges Regelsystem. Am Ende der Säule

(hinter dem Detektor) ist die Expansionseinheit. Über einen zweistufigen Druckminderer (DM) (L 7) wird das Trägergas auf ca. 0,5 bar entspannt. Ein darauffolgender Strömungswiderstand (R) bewirkt ein gleichbleibendes abströmendes Gasvolumen. Selbstverständlich ist für eine konstante Temperatur zu sorgen, die durch einen zusätzlichen Luftthermostaten (Th) (L 3) gewährleistet wird. Zur ständigen Kontrolle folgen eine elektronische Strömungsmeßeinrichtung (Wärmeleitfähigkeit) (SM) und ein Seifenblasenströmungsmesser (SSM). Diese Baugruppe gewährleistet also die Konstanz des abströmenden Gasvolumens und damit einen konstanten Massenstrom am Ende der Säule. Ist das ganze System im Gleichgewicht, so ist dieser Massenstrom auch über die Trennsäule konstant und unabhängig vom gerade herrschenden Druck.

Das Zusammenspiel der beiden Regelungen verläuft völlig reibungslos und eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Regelungen konnte nicht beobachtet werden, da die Strömungsregelung durch Störungen auf der Druckseite nur wenig beeinflusst wird und sehr schnell reagiert. Die Pumpe hingegen ist durch ihre Dimensionierung nur zu relativ langsamen Druckänderungen befähigt.

Die von Klesper und Hartmann (11) vorgeschlagene Regelung von Druck und Strömung über drei Druckhaltesysteme erscheint wesentlich aufwendiger, und es muß zusätzliche

Vorsorge getroffen werden, um den starken Einfluß von Druck und Temperatur vor der Pumpe auf deren Förderleistung auszuschalten.

3.1.2 Temperaturmessung und Regelung

Die chromatographischen Untersuchungen sollten in der Nähe des kritischen Punktes des Trägergases durchgeführt werden. Dies bedeutet, daß mit hohen Anforderungen an die Genauigkeit von Druck und Temperatur gearbeitet werden mußte, da die extremen Werte von ρ und α (46) sehr starke Änderungen der Dichte mit sich bringen. Bei CO_2 macht sich zum Beispiel bei 35°C eine Temperaturänderung um $0,1^\circ$ in einer Dichteänderung von 3% bemerkbar, bei 40°C sind es nur noch 1%. Dazu kommt die oben erwähnte Anforderung an den Thermostaten, Temperaturen von 250°C erreichen zu können.

Zu dem gewünschten Erfolg führten folgende konstruktive Maßnahmen des Thermostaten: Starke Isolation, ein horizontaler und ein vertikaler Ventilator im Zusammenhang mit Luftleitblechen und ein Regler (L 17) mit einem PT 100 Meßfühler. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte zweifach. Die Absoluttemperatur wurde mit einem geeichten Quecksilberthermometer mit einer max. Auflösung von $0,03^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Messungen wurden nur durchgeführt, wenn an diesem Thermometer keine Abweichungen vom Sollwert zu beobachten waren, d.h. die angegebenen Temperaturen wurden sicher mit $\pm 0,05^\circ\text{C}$ eingehalten.

Zusätzlich wurden die Schwankungen in unmittelbarer Nähe der Trennsäule gemessen. Eine Thermosäule von 5 Fe-Konstantan-Thermoelementen wurde direkt an der Säule angebracht. Mit Hilfe einer Gegenspannung konnten auf dem Schreiber Änderungen von 10^{-3}°C registriert werden. Die üblichen Schwankungen überschritten selten $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Besondere Aufmerksamkeit mußte dem schlechten Wärmeübergang Luft-Metall geschenkt werden. Eine Vortemperierung in 5m Kapillarrohr (Außendurchmesser 1/16") reichte für eine ausreichende Anpassung der Temperatur des strömenden Trägergases an die Temperatur des Thermostaten nicht aus. Ein Wärmeaustauscher mit einer Oberfläche von 450 cm^2 brachte im Zusammenhang mit der sehr intensiven zweifachen Luftumwälzung eine Anpassung der Trägergastemperatur an die Ofentemperatur von weniger als $1/100^{\circ}\text{C}$.

3.1.3 Probenaufgabe

Die Einbringung der Probe ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Ein kleines Flüssigkeitsvolumen muß als schmales Konzentrationsprofil in das unter Druck stehende chromatographische System eingebracht werden. Um dieses Problem zu bewältigen, sind verschiedene technische Lösungen bekannt.

Ist die Probe in ein Hochdrucksystem mit Drücken über etwa 300 bar einzubringen, dann ist es von Vorteil einen Bypass einzusetzen (7,15). Die Forderung nach pulsartiger Pro-

benaufragabe wird bei diesem Verfahren nur relativ schlecht erfüllt.

Für den niedrigen Druckbereich ist die von der Gaschromatographie her bekannte Spritzenaufgabe durch ein Septum möglich. Bis ca. 100 bar findet diese Methode in modifizierter Form in der HPLC Anwendung.

Für den Bereich bis ca. 300 bar sind die verschiedensten Dosiersysteme mit Probenschleifen für die HPLC erprobt und auf dem Markt. Die geringen Möglichkeiten, die Probenmenge zu variieren, machen dieses System für die gestellte Aufgabe ziemlich ungeeignet. Die variabelste Art der Probenaufgabe ist die Injizierung mit einer Spritze in das Drucksystem, wobei eine bessere Abdichtung als beim Septum erfolgt. Nach diesem Konzept werden für die HPLC von einigen Herstellern Einspritzsysteme angeboten. In dieser Anlage kam das Einspritzsystem der Firma Packard Instruments (L 8) zum Einsatz. Es besteht aus einem Schieberhahn mit zwei Wegen. In der Normalstellung wird die Zuleitung mit der Säule direkt verbunden. In den zweiten Weg kann die gefüllte Spritze drucklos eingeführt und mit einer Quetschdichtung abgedichtet werden. Nach Betätigung des Schieberhahnes ist die Spitze der Spritzenkanüle direkt im strömenden Medium, und es kann eingespritzt werden. Dank der schnellen Umschaltbarkeit der Wege und deren geringer Volumina konnten keine Beeinträchtigungen der Strömung und keine Druckschwankungen registriert werden.

Der einzige wesentliche Verschleißpunkt in diesem System war die Dichtung am Spritzenstempel, die regelmäßig erneuert werden mußte.

Die Testsubstanzen wurden in C Cl_4 (techn.) (L 9) gelöst. Verunreinigungen des Lösungsmittels konnten in dem Chromatogramm nicht festgestellt werden. Zum einen ist die Empfindlichkeit des Detektors (UV 254 nm) für in Frage kommende Substanzen gering und zum anderen wurde unter Bedingungen gearbeitet, die für die Trennung des Lösungsmittels von etwaigen Verunreinigungen nicht geeignet waren. Chromatogramme vom eingesetzten Lösungsmittel und C Cl_4 p.a. (L 10) zeigten keinen Unterschied.

Die Testsubstanzen Naphthalin und Fluoren (L 11) trugen die Bezeichnung zur Synthese (99 %).

Es wurden Lösungen von ca. 3 mg cm^{-3} hergestellt. Von diesen Lösungen wurden in den meisten Fällen $2 \mu\text{l}$ eingespritzt, so daß die übliche Probemenge $6 \mu\text{g}$ betrug. Da sich das Rauschen des Detektors in dem ausgemessenen Druckbereich änderte, insbesondere im Bereich starker Dichteänderungen, war es notwendig, in einigen Fällen größere Mengen einzuspritzen.

3.1.4 Trennsäulen

Die Trennsäulen wurden einheitlich aus Edelstahlrohr (L 12) mit 3mm Innendurchmesser und einer Länge von ca. 30 cm gefertigt. An den Säulenenden wurden als Verschluss 5 μ m Stahlfritten (L 13) eingesetzt. Der Übergang (L 14) auf die Zu- und Ableitungskapillaren erfolgte über Reduzierverschraubungen, die zur Verringerung des Totvolumens modifiziert wurden.

Die Wahl der Korngröße der stat. Phase ist verschiedenen Überlegungen unterworfen (47): Eine Verringerung der Korngröße d_p wirkt sich positiv auf die Trennschärfe einer Säule und die Nachweisgrenze aus. Andererseits steigt der unter gleichen Strömungsbedingungen aufzuwendende Druck.

$$p \sim d_p^{-2}$$

Außerdem ist ab ca. 20 μ m Korngröße die aufwendige Slurry-Packungsmethode notwendig, um eine einheitliche Säulenfüllung zu erreichen.

Die in dieser Arbeit angestrebten Untersuchungen der Druckabhängigkeiten sollten bei möglichst einheitlichem Druck über die gesamte Länge der Trennsäule durchgeführt werden. Dieser Forderung konnte durch die Wahl relativ großer Teilchen entsprochen werden. Weiter positiv macht sich eine kugelförmige Gestalt der Teilchen bemerkbar.

Aus diesen Gründen wurden Perisorb Sorten und LiChrosorb Sorten (L 10) großer Korngröße eingesetzt. Die dabei in Kauf genommenen Nachteile sind die geringe Bodenzahl der Säulen und deren geringe Belastbarkeit. Die Daten der benutzten Säulen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Sie wurden mit der bei Snyder und Kirkland beschriebenen Tap - Fill - Methode gefüllt (47).

Tab. 1 Säulendaten

	Säule II	Säule III	Säule IV
Länge	30,0 cm	30,5 cm	30,8 cm
Stat. Phase	Perisorb A	Perisorb RP - 8	LiChrosorb SI 60
Menge	3,1 g	3,45 g	1,22 g
Durchmesser	30-40 μm	30-40 μm	30 μm
Poröse Schicht	1 μm	1 μm	durch
BET Fläche	14m ² /g		500 m ² /g

In den Säulen II und III befinden sich kugelförmige Teilchen mit kompaktem Kern und einer porösen Oberfläche; bei der Säule II handelt es sich um Silicagel mit einer mittleren Porenweite von 60 Å, in der Säule III ist diese Oberfläche durch chemisch gebundene Octylreste modifiziert.

In der Säule IV sind dagegen unregelmäßig geformte Teilchen aus durchgehend porösem Silicagel der gleichen Struktur wie in der Säule II. Durch diese Porosität kommt die wesentlich größere spezifische Oberfläche zustande.

3.1.5 Detektor

Wie oben erwähnt, sollte der nur für unbrennbare Trägergase geeignete FID durch einen anderen Detektor ersetzt werden, um auch z.B. Ethan als mobile Phase einsetzen zu können. Von D. Bartmann wurden bereits Versuche mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vorgenommen, die zu keinem befriedigenden Ergebnis führten.

Die UV-Detektoren anderer Arbeitsgruppen (4,11) arbeiten in drucklosem Zustand nach Entspannen und Abkühlen der bei Raumtemperatur flüssigen mobilen Phase.

Natürlich bringt dieses Verfahren eine stärkere Beeinflussung von Retentions- und Auflösungsdaten mit sich, als eine Detektion direkt im Anschluß an die Säule (48) und unter Säulenbedingungen, wie in der vorliegenden Arbeit benutzt. Es stand ein LC-Detektor mit Festwellenlänge (254 nm, 280 nm) und Zweistrahloptik zur Verfügung (L 15). Um eine höhere Druckfestigkeit zu erzielen wurden der Zellenkörper und die Zuleitungen aus Kel-F durch Stahlteile ersetzt. Auch die Verschraubungen der Zellenfenster mußten ersetzt werden, da 2mm starke Saphirfenster (L 16) eingesetzt wurden.

Für die Anwendung hat es sich als praktischer erwiesen, die Vergleichszelle nicht mit mob. Phase zu füllen. Versuche, vor der Trennsäule abgezweigtes Trägergas in die Vergleichszelle zu leiten, brachten zusätzliche Störungen in das Signal. Der Detektor mußte auf eine überkritische Temperatur gebracht werden, um den Phasenübergang flüssig-gasförmig zu vermeiden.

Nachteilig wirkte sich ein schlechtes Signal/Rausch Verhältnis in dem Bereich starker Druckabhängigkeit der Dichte aus. Bei der visuellen Beobachtung der Zelle konnten deutlich Schlieren gesehen werden. Diese bewirkten bei der schrägen Strahlenführung durch die Zelle (bedingt durch die Zweistrahloptik) eine starke Erhöhung des Rauschpegels.

Diese Störung zeigte eine starke Abhängigkeit von der Regelgenauigkeit des Thermostaten Th_3 . Durch eine günstig dimensionierte Grundlast desselben konnten die Regelschwankungen so weit unterdrückt werden, daß die Störungen der Grundlinie die Messungen nicht mehr beeinträchtigten. Mit diesen Vorkehrungen erwies sich der Detektor als leistungsfähig und den Anforderungen entsprechend.

3.2 Meßmethode

Das Kapazitätsverhältnis k (siehe Kap. 2) ist auf chromatographischem Wege einfach zu bestimmen. Bei einem konstanten Volumenstrom gilt die fundamentale chromatographische Gleichung

$$k_i = \frac{t_{Ri} - t_o}{t_o} \quad (3-1)$$

t_{Ri} = Retentionszeit der Substanz i

t_o = Laufzeit einer nicht verzögerten Substanz.

Für die Konstanthaltung des Volumenstromes sorgt die in Kap. 3.1.1 beschriebene Strömungsregelung. Da die ursprünglich geregelte Größe der Massenstrom der mobilen Phase ist, müssen während eines Chromatogrammes Druck und Temperatur konstant sein.

Da es also nicht möglich ist, aus Chromatogrammen, in denen diese Größen geändert wurden, das Kapazitätsverhältnis zu bestimmen, wurden für verschiedene Temperaturen über jeweils einen weiten Druckbereich isotherm - isobare Chromatogramme aufgenommen.

Die Größe t_{Ri} aus dem Detektorsignal zu bestimmen ist einfach, da eben aus diesem Grunde die stark UV-absorbierenden Substanzen Naphthalin und Fluoren für die Untersuchungen ausgewählt wurden.

Schwierigkeiten bereitete die Festlegung von t_0 . Es ist leider nicht möglich, die für diesen Zweck in der Gaschromatographie bewährten Inertgase einzusetzen, da diese vom UV-Detektor nicht wahrgenommen werden. Zum anderen ist es kaum möglich, bei UV aktiven Substanzen Wechselwirkungen mit der stat. Phase, die sich in Retention auswirkt, auszuschließen. In der LC ist es üblich C Cl_4 für diese Zwecke einzusetzen. Ebenfalls Anwendung findet die Möglichkeit, t_0 aus der Länge der Säule und der Strömungsgeschwindigkeit des Eluens zu berechnen (49). Für die fluidchro-

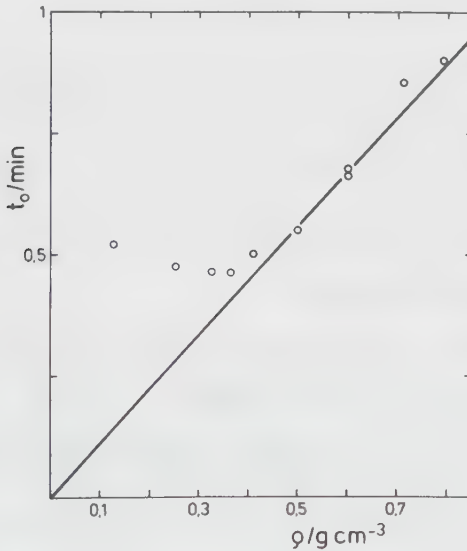


Abb. 3.2 Retentionszeit von C Cl_4

matographischen Messungen wurde eine Verbindung der beiden Verfahren angewandt. Schwierigkeiten sind im niedrigen Druckbereich zu erwarten, da hier nicht davon ausgegangen werden kann, daß $C Cl_4$ ohne Verzögerung über die Säule bewegt wird. Im hohen Druckbereich kann man davon ausgehen, daß für $C Cl_4$ keine Verzögerung zu messen ist.

Während der Experimente wurde der Massenstrom konstant gehalten. Aus dem Zusammenhang $\dot{m} = \rho' \dot{V}$ ergibt sich für die Totzeit:

$$t_0 = \frac{V'}{\dot{V}} = \frac{V'}{\dot{m}} \cdot \rho'$$

Das Volumen V' der Säule, das für die mob. Phase zur Verfügung steht, bleibt konstant, so daß eine direkte Proportionalität zwischen t_0 und ρ' besteht. Da das Volumen V' jedoch nicht bekannt ist, wurde die Konstante $V'/\dot{m}$ durch Auftragung der Retentionszeit von $C Cl_4$ gegen die Dichte der mob. Phase bestimmt.

Vom Koordinatenursprung wurde zeichnerisch eine Asymptote an die Meßwerte bei hohen Dichten gelegt (z.B. Abb. 3.2). Da die Werte bei niedrigen Dichten oberhalb dieser Geraden liegen, ist das die Bestätigung der Annahme, daß $C Cl_4$ unter diesen Bedingungen auf der Säule zurückgehalten wird. Zum Vergleich wurden die Retentionszeiten für Methan (von D. Bartmann gemessen) auf gleiche Weise ausgewertet (Abb. 3.3)

Hier wird der lineare Zusammenhang über einen weitaus größeren Bereich erfüllt (Bed.: CO_2 40°C $0,5 \text{ l/min}$ Säule 2m).

Zur Bestimmung des Kapazitätsverhältnisses wurden nur diese graphisch extrapolierten t_0 -Werte herangezogen.

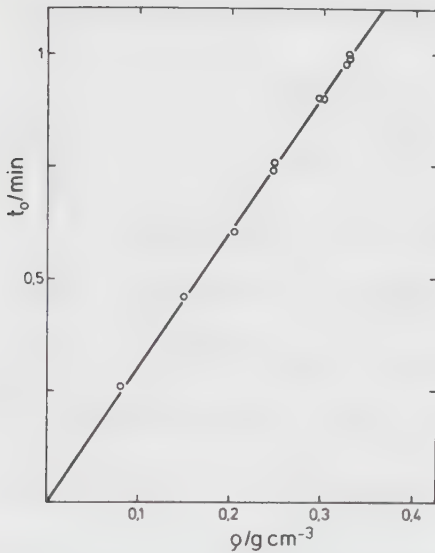


Abb. 3.3 Retentionszeit von Methan

4. Ergebnisse systematischer Untersuchungen zu Einflüssen auf das Kapazitätsverhältnis in der SFC

Die vorangegangenen Arbeiten (18,19) haben gezeigt, daß es notwendig ist, den Einfluß von Druck und Temperatur in der SFC zusammen zu betrachten. Da der überkritische Bereich durch keine Phasenübergänge zerteilt ist, können Druck und Temperatur unabhängig variiert werden. Es ist nicht notwendig, wie z.B. bei Flüssigkeiten entlang der Dampfdruckkurve besondere Temperatur-Druck-Paare festzulegen.

Andererseits sind für experimentell sinnvolles Arbeiten Einschränkungen zu berücksichtigen. Bei einer apparativ festliegenden Genauigkeit von Druck und Temperatur kann die Annäherung an den kritischen Punkt nicht beliebig dicht werden, denn die bereits erwähnten großen Werte von α und κ lassen keine genaue Bestimmung der Dichte mehr zu. Weitere apparative Einflüsse auf das Meßprogramm sind in der vorliegenden Arbeit die Beschränkung des Druckes auf 200 bar und die Notwendigkeit, UV-aktive Substanzen zu chromatographieren.

Da die Anlage so konstruiert ist, daß der Druck einfacher zu ändern ist, als die Temperatur, wurde bei wenigen Temperaturen (35,0°C, 40,0°C, 50,0°C) jeweils eine größere Anzahl von Messungen des Kapazitätsverhältnisses der beiden ausgewählten Testsubstanzen bei verschiedenen Drücken durchgeführt.

Diese umfangreichen Messungen wurden mit CO_2 als mobiler Phase und zwei verschiedenen stationären Phasen (Säule II Silicagel und Säule III "Reversed Phase") durchgeführt. Außerdem wurde bei 40°C auf der Säule IV gemessen; die stationäre Phase besteht hier ebenfalls aus einer Silica-gel-Oberfläche, aber im Vergleich zu Säule II mit einer sehr viel größeren spezifischen Oberfläche. Zusätzlich zu diesen Messungen mit CO_2 sind einige Messungen mit Ethan als mobiler Phase gemacht worden. Um den Einfluß des Wechsels der mob. Phase aufzuzeigen, wurden Bedingungen gewählt, die Gegenüberstellungen zu typischen Ergebnissen aus den Meßreihen mit CO_2 ermöglichen.

Aus den Herleitungen des Kap. 2.2 geht hervor, daß der Logarithmus des Kapazitätsverhältnisses von Bedeutung ist. In allen Abbildungen ist deswegen nicht das Kapazitätsverhältnis, sondern dessen Logarithmus aufgetragen. Der angegebene Druck ist der Druck, unter dem sich das strömende Medium befand. Dieser ist berechnet als der Mittelwert zwischen Eingangs- und Ausgangsdruck. Es ist nicht notwendig, die in der Gaschromatographie üblichen Korrekturterme J_n^m (50) zu berücksichtigen, da die Druckdifferenz zwischen Säuleneingang und -ausgang noch nicht einmal 1% des Gesamtdruckes erreicht und somit gilt (35):

$$\bar{p} = p_o J_n^m = \frac{p_1 + p_o}{2} \quad (4-1)$$

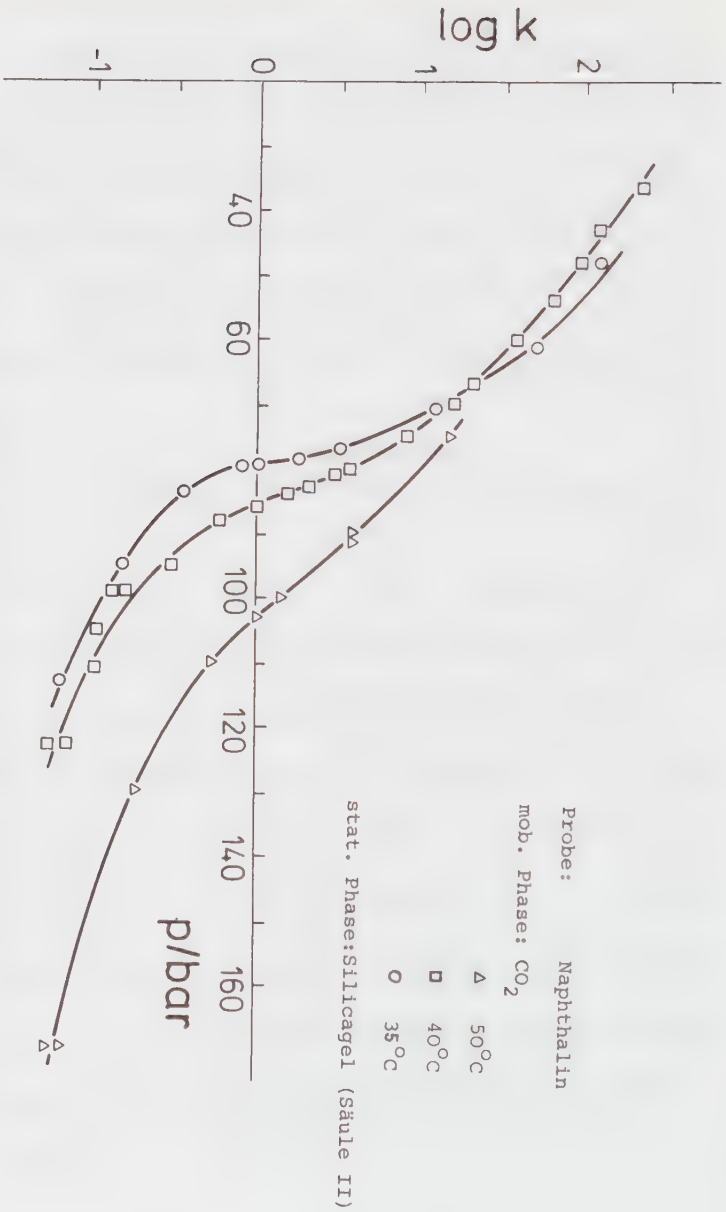


Abb. 4.1 Druck- und Temperatureinfluss auf das Kapazitätsverhältnis

4.1 Druck- und Temperaturabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses

4.1.1 Messungen mit der mobilen Phase CO₂

Die Meßergebnisse für die Säulen II und III mit CO₂ als mobiler Phase sind in den Abb. 4.1 bis 4.4 zusammengestellt.

Die Betrachtung soll mit der einfachen Feststellung begonnen werden, daß in allen Fällen mit steigendem Druck eine Verringerung des Kapazitätsverhältnisses zu beobachten ist. Da für eine gegebene Säule das Verhältnis V''/V' nicht geändert wird, bedeutet dies eine Verringerung des Gleichgewichtskoeffizienten c''/c' . Um eine Einordnung zu ermöglichen, sollen hier die Verhältnisse in den angrenzenden Gebieten der Gaschromatographie und der Flüssigkeitschromatographie kurz angesprochen werden.

In der Gaschromatographie wird der Druckeinfluß in vereinfachter Form durch die Gleichung

$$\ln k = \ln k_0 + \bar{p} (2 B_{12} - V_1'')/RT \quad (4-2)$$

wiedergegeben (3,51). B_{12} ist der 2. gemischte Virialkoeffizient von Probe (1) und Trägergas (2). V_1'' ist das partielle Molvolumen der Probe in der stat. Flüssigkeit bei unendlicher Verdünnung. Für $\bar{p}$ ist der ausführlichere Formalismus aus Gl. 4.1 heranzuziehen. Üblicherweise werden für

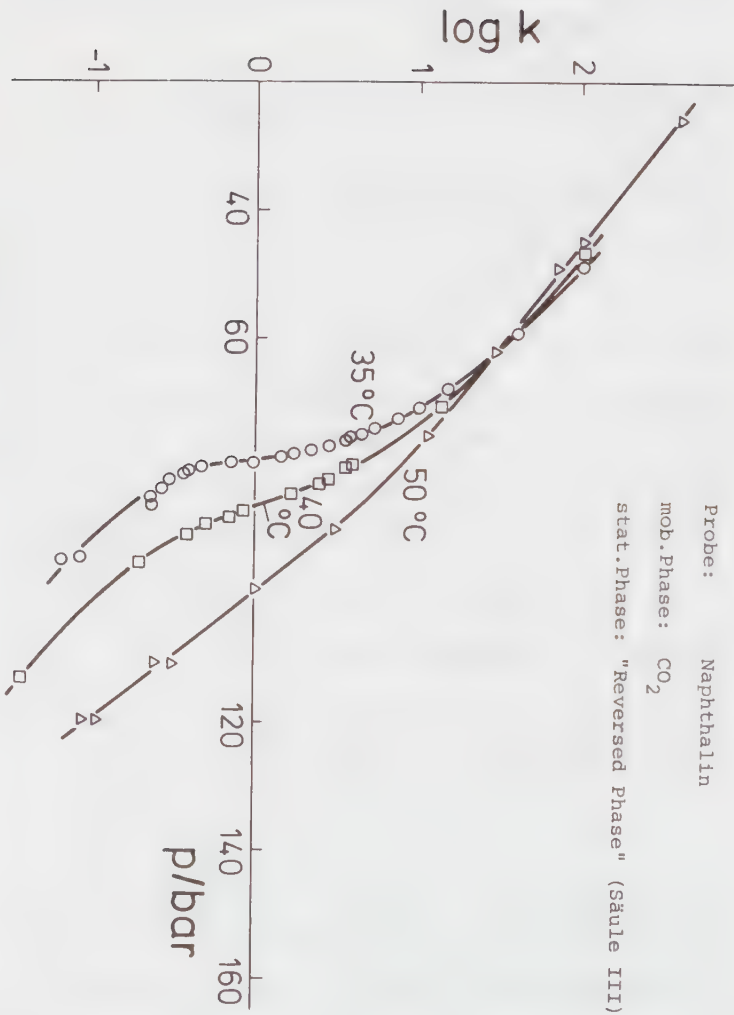


Abb. 4.2 Druck- und Temperatureinfluss auf das Kapazitätsverhältnis

die 2. gemischten Virialkoeffizienten negative Werte beobachtet (52), so daß in diesen Fällen k abnimmt. Die Grenze dieses für schwach reale Gase gültigen Zusammenhangs ist für CO_2 als Trägergas bei ca. 50 bar erreicht (3,18).

In der Flüssigkeitschromatographie ist bei einer Flüssig-Verteilung für die Druckabhängigkeit die Differenz $v_1^{E''} - v_1^{E'}$ bestimmend. v_1^E sind die partiellen molaren Exzessvolumina der Probe in den beiden flüssigen Phasen ' und ". Diese Differenz kann positive und negative Werte haben, so daß mit steigendem Druck sowohl fallende als auch steigende k -Werte auftreten können.

Die qualitative Auswertung der in den Abb. 4.1 - 4.4 zusammengefaßten Ergebnisse zeigt, daß in allen Fällen das Kapazitätsverhältnis zunächst stärker als linear abnimmt (der o.a. lineare Bereich sollte sich zu niedrigeren Drücken anschließen) und nach Durchlaufen eines Wendepunktes zu einem Bereich geringer Druckabhängigkeit kommt. Diese Wendepunkte liegen bei konstanter Temperatur bei gleichem Druck. Ebenso erscheint die Steigung der Wendetangenten nur von der Temperatur abzuhängen. Der Wechsel der Probe und der stat. Phase hat hier keinen Einfluß auf die Druckkoordinate und die Steigung der Wendetangente. Demgegenüber hat die Temperatur einen sehr starken Einfluß. Je dichter über der kritischen Temperatur gearbeitet wird, desto näher liegt der Wendepunkt am kritischen Druck (73,8 bar) und umso steiler ist die Wendetangente. Dieses

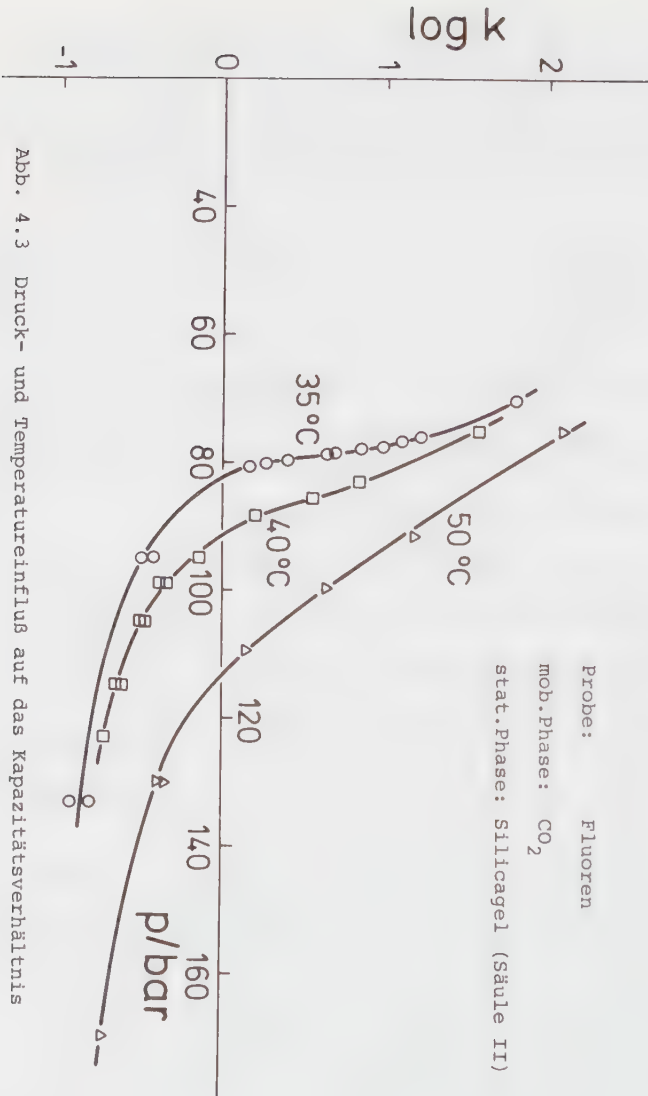


Abb. 4.3 Druck- und Temperatureinfluß auf das Kapazitätsverhältnis

Verhalten wirkt sich in entscheidender Weise auf die Temperaturabhängigkeit von k im überkritischen Bereich aus.

Betrachtet man die Gaschromatographie (Niederdruckbereich) (36), so ist

$$k_i \sim \frac{RT}{P_i^* \gamma_i^{\infty}}, \quad (4-3)$$

Dies bedeutet mit steigender Temperatur steigenden Dampfdruck und damit fallendes Kapazitätsverhältnis, da die Dampfdrücke p_i^* wesentlich stärker temperaturabhängig sind als die Aktivitätskoeffizienten γ_i^{∞} bei unendlicher Verdünnung.

Es ist sicher anzunehmen, daß für die untersuchten Systeme diese Reihenfolge bei niedrigem Druck eingehalten wird und mit steigendem Druck eine lineare Abnahme von $\log k$ entsprechend der Gl. 4-2 erfolgt. Werden zwei überkritische Temperaturen verglichen, so kommt es bei der niedrigeren Temperatur bei einem geringeren Druck zu einem steileren Abfall von $\log k$. Dies bewirkt, daß sich die beiden Isothermen überschneiden und im überkritischen Bereich eine Umkehrung der üblichen Temperaturabhängigkeit für das Kapazitätsverhältnis erfolgt. Alle Ergebnisse zeigen diesen Sachverhalt sehr deutlich.

Quantitativ soll auf diese Druck- und Temperaturabhängigkeit in Kap. 5 eingegangen werden.

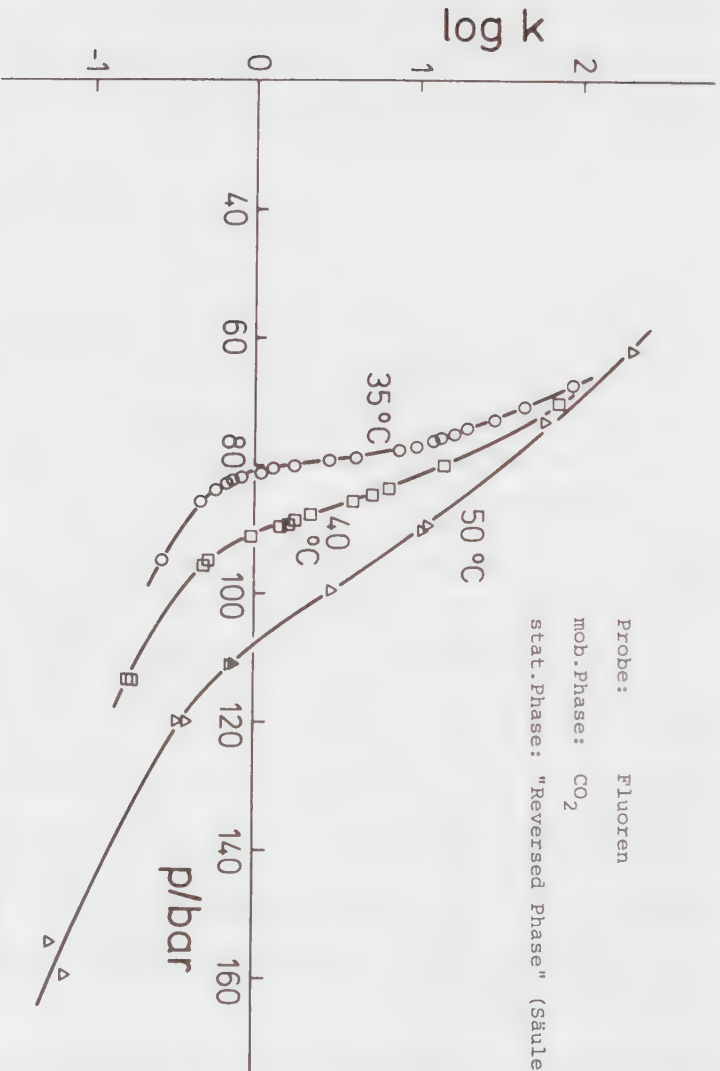


Abb. 4.4 Druck- und Temperatureinfluß auf das Kapazitätsverhältnis

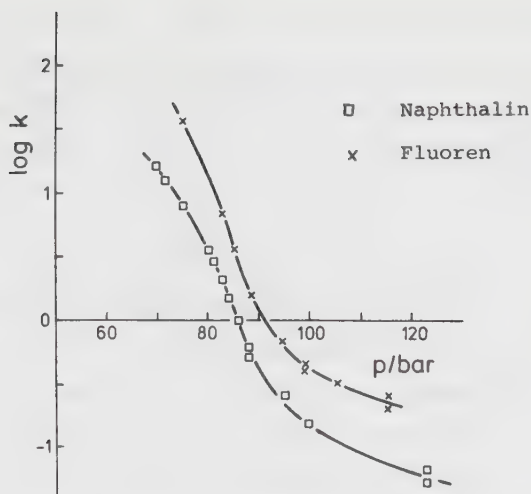


Abb. 4.5 Vergleich der Probesubstanzen bei gleichen Bedingungen: CO_2 ; 40°C ; Säule III

In der Abb. 4.5 sind die Kapazitätsverhältnisse der beiden Testsubstanzen bei gleichen Bedingungen zusammengestellt. Die Isothermen haben ähnliche Gestalt und erscheinen zur p -Achse parallelverschoben. Auf diese Weise können die Kurven von Abb. 4.1 und 4.2 mit den entsprechenden Isothermen der Abb. 4.3 und 4.4 ungefähr zur Deckung gebracht werden. Die Differenz, um die die Kurven zu verschieben sind, ist für beide Säulen und alle Temperaturen sehr ähnlich. Daraus folgt, daß $\log k_1 - \log k_2 = \log k_1/k_2 = \log \alpha$ (α = Selektivitätsfaktor) in dem

untersuchten Bereich keinen großen Änderungen unterworfen ist, wenn man berücksichtigt, welche starke Änderung bei den k-Werten auftreten. Die beste Übereinstimmung wird für die Wendepunkte erzielt und zu den Randbereichen der Messungen treten teilweise stärkere Abweichungen auf.

Um den Einfluß der stat. Phase herauszustellen, werden in den Abb. 4.6 und 4.7 wieder beispielhaft 40°C Isothermen zusammengestellt, wobei die Werte für alle drei Säulen bei einer Testsubstanz verglichen werden können. Für die Säulen II und III unterscheiden sich die Kapazitätsverhältnisse nur bei hohem Druck. Über einen weiten Bereich sind sie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu unterscheiden. Der Unterschied zwischen den Säulen II und III besteht nur in der Beschaffenheit der stationären Oberfläche (siehe Kap. 3). Bei gleicher Geometrie der Teilchen (kompakte Kugeln mit poröser Oberfläche) und gleicher Größe der Oberfläche und gleichen Säulendimensionen liegt bei Säule II eine Silicageloberfläche mit seinen Si-OH Gruppen vor und bei Säule III sind diese aktiven Zentren durch Silanisierung mit Octylsilan verändert. Da in diesem Fall die Volumenverhältnisse in den beiden Säulen gleich sind, kann direkt geschlossen werden, daß der Verteilungskoeffizient K zwischen der stat. Phase und dem überkritischen CO₂ in diesen beiden Fällen nur wenig unterschiedlich ist.

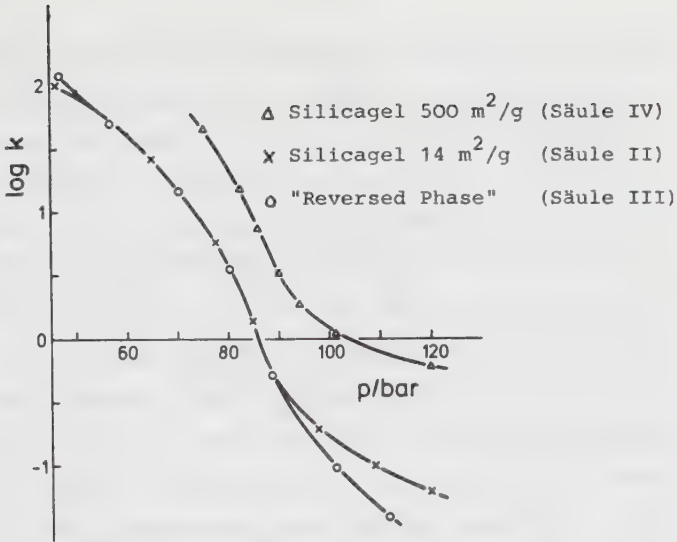


Abb. 4.6 Vergleich der stat. Phasen bei gleichen Bedingungen: CO₂; 40°C; Probe Naphthalin

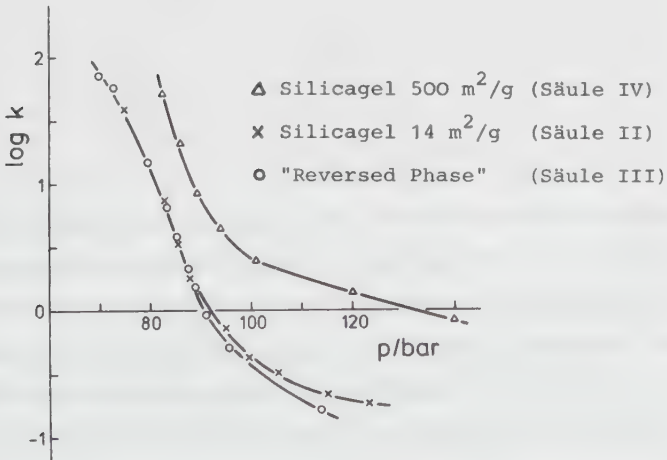


Abb. 4.7 Vergleich der stat. Phasen bei gleichen Bedingungen: CO₂; 40°C; Probe Fluoren

Obwohl die vorliegenden Ergebnisse keine sichere Interpretation dieses Befundes zulassen, soll doch der Versuch einer Deutung unternommen werden. Der Unterschied im Adsorptionsverhalten an der Silicageloberfläche und der "Reversed-Phase" liegt in den Wechselwirkungen der Probe mit den aktiven Zentren (Si-OH) der Silicageloberfläche. An der "Reversed-Phase" Oberfläche sollten alle diese Stellen durch die Organosilanverbindungen besetzt sein. Dadurch können in diesem Fall die spezifischen Wechselwirkungen nicht zum Tragen kommen. Es ist vorstellbar, daß die mit einem Quadrupolmoment ausgestatteten CO_2 -Moleküle so stark an die aktiven Zentren adsorbiert werden, daß auch im Falle der Silicageloberfläche Wechselwirkungen zwischen den aktiven Zentren und den Probemolekülen nicht auftreten. Dies ist jedoch keine generelle Eigenschaft der SFC, wie weiter unten am Beispiel des Ethans als mobiler Phase gezeigt wird, sondern ist eine spezielle Eigenart der Systeme CO_2 -Silicagel bzw. CO_2 - "Reversed Phase". Eine andere Möglichkeit der Erklärung wird in Kap. 4.1.2 angeführt.

Weitere wichtige Informationen liefern die beiden Isothermen für die Säule IV (Abb. 4.6 u. 4.7). Diese sind zu vergleichen mit der Säule II. Beide bestehen aus demselben Typ Silicagel (Si 60 Merck), wobei die Teilchen in der Säule II kugelförmig sind, mit nur einer dünnen porösen Schicht. Die Säule IV ist mit unregelmäßigen, durchgehend porösen Teilchen ge-

füllt. Die Oberfläche ist dementsprechend größer (s.Kap. 3.1.4). Unter Berücksichtigung der eingefüllten Mengen ergibt sich zwischen den beiden Säulen ein Verhältnis der Oberflächen von 13,8.

Wird das Kapazitätsverhältnis in der Form von Gl. 2-11 geschrieben als:

$$k_i = K_{a,i} \cdot \frac{A_s}{V'} \quad (2-11)$$

so lassen sich zwei Beeinflussungen herausstellen. Die oben beschriebene Vergrößerung der Adsorptionsoberfläche bewirkt eine Vergrößerung von k um den Faktor 13,8.

Es ändert sich aber auch V' , denn die porösen Teilchen werden von der mobilen Phase durchdrungen. Geht man davon aus, daß die kompakten Kugeln 60 % des Säulenvolumens beanspruchen ($\Delta \xi = 0,4$), so gelangt man bei Säule IV zu 23 % ($\Delta \xi = 0,8$). Dieser Wert wird in der Literatur (53) als typisch angenommen. Durch die Verdopplung von V' sollte eine Halbierung von k zu beobachten sein, so daß sich ein endgültiger Faktor von 6,9 ergibt. Bedingung ist, daß alle Größen konstant gehalten werden, die sich auf den Verteilungskoeffizienten K auswirken können. Da außer den Volumenverhältnissen alle anderen Versuchsbedingungen gleich waren, können die Ergebnisse von Säule II und IV direkt verglichen werden. Bei den Messungen bereitete die Bestimmung von t_0 auf der Säule IV Schwierigkeiten. Es konnte auch bei

hohem Druck kein linearer Zusammenhang gemäß der Gl. 3-2 festgestellt werden. Entsprechend dem verdoppelten freien Volumen in der Säule wurde mit einer Totzeit gerechnet, die doppelt so groß ist, wie bei gleichen Bedingungen auf der Säule II.

Unter diesen Voraussetzungen wurden die in Abb. 4.6 und 4.7 eingetragenen Ergebnisse ermittelt. Die Abweichungen von der konstanten Differenz $\log 6,9 = 0,84$ sind gering und gehen wenig über die experimentelle Unsicherheit hinaus. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung kann man davon ausgehen, daß die Retention in der SFC auch in der Nähe des kritischen Punktes durch das thermodynamische Gleichgewicht^{+) der Probe zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase zustande kommt.}

4.1.2 Messungen mit der mobilen Phase Ethan

Für Vergleichsmessungen mit einer anderen mobilen Phase wurde Ethan gewählt. Es besitzt gegenüber dem CO_2 eine fast gleiche kritische Temperatur, einen ähnlichen kritischen Druck und eine eindeutig abweichende kritische Dichte.

+) vorgeschlagene Mechanismen (11), die sich auf den Vorgang des Auflöses und Ausfällens stützen, dürfen nicht in dieser Form von der Änderung des Volumenverhältnisses der Phasen beeinflusst werden.

Seine Lösungseigenschaften als unpolarer Kohlenwasserstoff sollten sich von denen des CO_2 unterscheiden. Mit Ethan wurden drei Meßreihen aufgenommen (Abb. 4.8). Wesentlich für die Auswertung sind die Vergleiche zu den entsprechenden Isothermen mit CO_2 . Aber auch die Gegenüberstellung der Kurven untereinander ist sehr aufschlußreich. Alle Messungen wurden bei 40°C durchgeführt. Auf derselben Säule (II) sind für die beiden Probesubstanzen die $\log k$ - Werte ebenfalls nahezu parallel verschoben.

Nicht so analog wirkt sich die Änderung der stat. Phase aus. Bei Ethan sind für Naphthalin auf der Säule II und der Säule III stark unterschiedliche Werte gemessen worden. Für $\log k$ wurde ein konstanter Abstand von 0,7 entsprechend einem Faktor 5 bei den k -Werten beobachtet. An der Silicageloberfläche wurden die größeren k -Werte gemessen. Bei den bereits oben vorausgesetzten gleichen Volumenverhältnissen der beiden Säulen und den gleichen Konzentrationen in der mob. Phase ist die Probe an der Silicageloberfläche in ca. 5facher Konzentration gegenüber der "Reversed Phase" - Oberfläche. Dieser Befund soll mit der gleichen Modellvorstellung wie beim CO_2 gedeutet werden. Hier ist aber anzunehmen, daß die unpolaren Ethanmoleküle mit den Adsorptionszentren keine starke Bindung eingehen. Dadurch wird es für Probemoleküle möglich, an die Zentren zu gelangen, so daß Wechselwirkungen zwischen

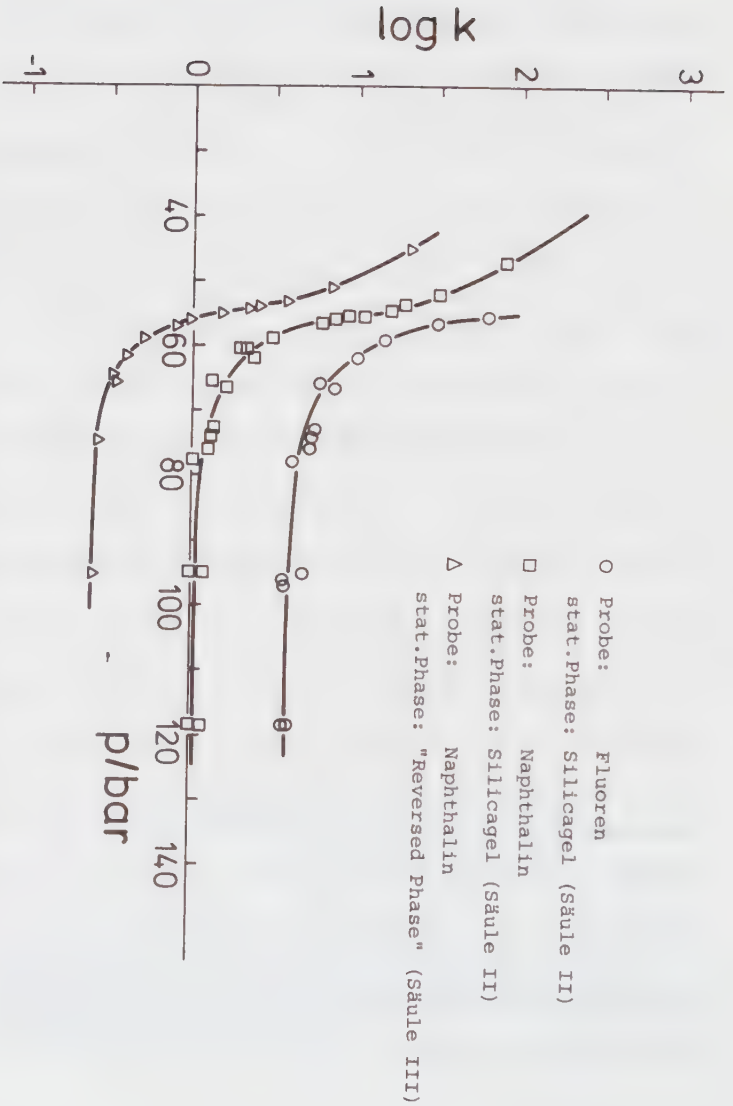


Abb. 4.8 Druckeinfluß auf das Kapazitätsverhältnis bei der mobilen Phase Ethan

den Si-OH Gruppen und den Probemolekülen möglich werden.

Eine etwas verschiedene Beschreibung erreicht man durch die in der LSC übliche Argumentationsweise. Dort wird eine Desaktivierung der Adsorptionszentren durch den Wassergehalt der Lösungsmittel (z.B. auch von Hexan) beobachtet. Diese Desaktivierung bedeutet immer fallende k -Werte (47). Da der Feuchtigkeitsgehalt im CO_2 größer ist als im Ethan, kann argumentiert werden, daß im Falle des CO_2 alle Zentren durch Wasser desaktiviert werden. Bei den anschließenden Ethanmessungen mit derselben Säule wird ein Teil dieser Zentren wieder aktiviert. Dementsprechend steigt die Retentionszeit der Probe und damit k . Zur Festlegung auf eine der beiden Interpretationen müßten in den mobilen Phasen die Wassergehalte überprüft und geändert werden können. Solche Untersuchungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

Der direkte Vergleich der Kapazitätsverhältnisse für CO_2 und Ethan erfolgt in den Abb. 4.9 und 4.10. Es ist als deutlicher Unterschied festzuhalten, daß das steile Abfallen von k bei Ethan schon bei viel niedrigerem Druck erfolgt als bei CO_2 . Eine bessere Vergleichsgrundlage ist der reduzierte Druck p/p_c . Für die Säule III (RP) zeigt diese Auftragung, daß im niedrigen Druckbereich die Kapazitätsverhältnisse gleich sind. Werden die oben angeführten

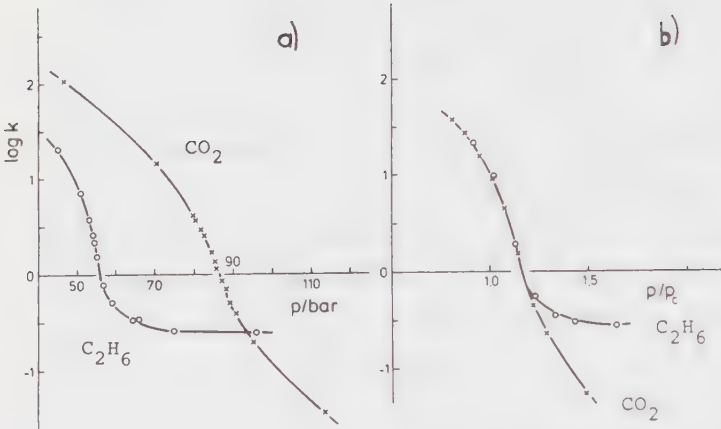


Abb. 4.9 Vergleich der mobilen Phasen CO_2 und Ethan bei der stat. Phase "Reversed Phase": 40°C ; Probe Naphthalin (p_c = kritischer Druck)

Mechanismen zugrunde gelegt, so sind auf dieser Säule ähnliche Wechselwirkungen zwischen Probe und Adsorbens anzunehmen. Damit würde aus Abb. 4.9b folgen, daß die Löslichkeit von Naphthalin in CO_2 und Ethan bei gleichem reduzierten Druck ähnlich ist. Deutliche Unterschiede ergeben sich von $p/p_c = 1,2$ an aufwärts.

Abb. 4.10 zeigt die analoge Auftragung für die Säule II (Si.gel). Die Kapazitätsverhältnisse für Ethan fallen hier mit steigendem Druck wieder früher ab und mit dem flachen Ast bei hohem Druck liegen sie wieder über denen von CO_2 .

Die Auftragung über den reduzierten Druck (Abb. 4.10b) spiegelt sehr deutlich den oben beschriebenen Unterschied der Adsorption von Naphthalin an Silicagel aus CO_2 bzw. aus Ethan wider. Durch die Desaktivierung der Oberfläche

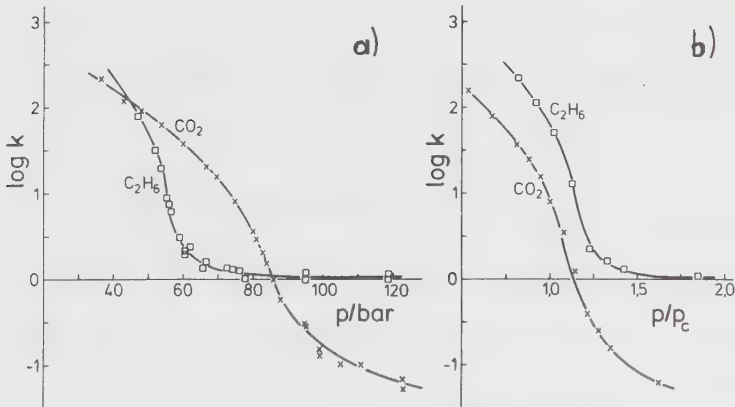


Abb. 4.10 Vergleich der mobilen Phasen CO_2 und Ethan bei der stat. Phase Silicagel (Säule II): 40°C ; Probe Naphthalin (p_c = kritischer Druck)

(durch CO_2 oder H_2O) sind die k -Werte mit CO_2 deutlich niedriger als beim Ethan.

4.2 Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses

Vorangegangene Arbeiten (18,19) haben ergeben, daß das Kapazitätsverhältnis sich wesentlich einfacher in Abhängigkeit der Dichte der mobilen Phase darstellen läßt. Die notwendigen Dichtedaten wurden aus der Literatur entnommen (54,55).

Die Auftragungen ergeben bei allen untersuchten Systemen sehr ähnliche Kurvenverläufe. Bei den vorangegangenen Untersuchungen mit andersartigen Systemen traten ebenfalls ähnliche Kurven auf. Als typische Vertreter sind in Abb. 4.11 zwei Isothermen aufgetragen. Sie zeigen sehr ausgeprägt alle wesentlichen Eigenschaften. Mit steigender Dichte wird immer ein fallendes Kapazitätsverhältnis beobachtet. Alle Kurven haben zumindest über den größten Bereich eine leichte positive Krümmung, die sich nicht stark ändert. Der Abstand der Kurven für die beiden Proben ändert sich in dem ausgemessenen Bereich kaum. (Wie bereits in Kap. 4.1 festgestellt).

Die Abb. 4.12 zeigt die Meßergebnisse unter den gleichen Bedingungen jetzt aber auf der Säule III. Bis zur Dichte $0,55 \text{ g cm}^{-3}$ ist die Auftragung analog zur Abb. 4.11. Dieses

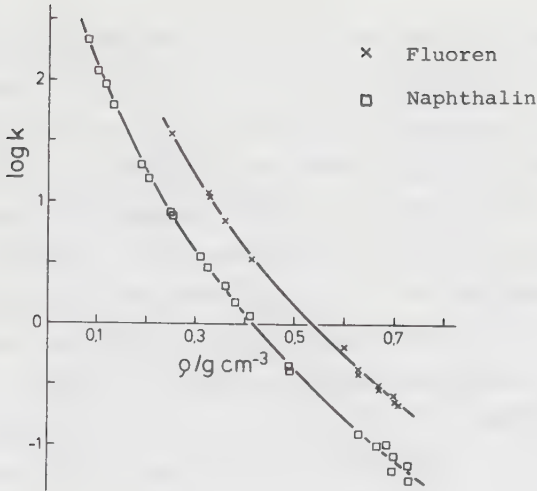


Abb. 4.11 Änderung des Kapazitätsverhältnisses mit der Dichte
Beispiel: CO_2 ; 40°C ; Silicagel (Säule II)

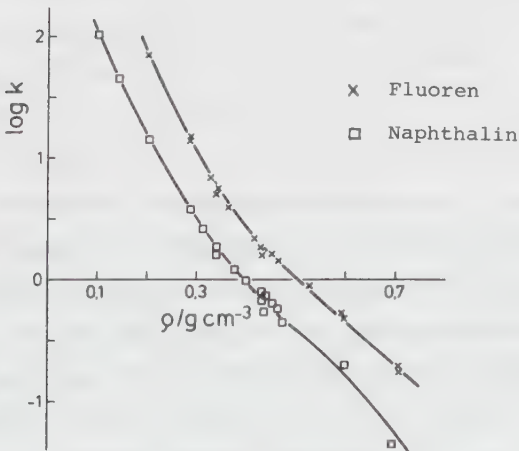


Abb. 4.12 Änderung des Kapazitätsverhältnisses mit der Dichte
Beispiel: CO_2 ; 40°C ; Silicagel (Säule III)

Verhalten ist in den Abb. 4.6 u. 4.7 bereits zu erkennen. Der bei hohen Drücken nicht sehr auffällige Unterschied zwischen den beiden Säulen macht sich in der Darstellung hier jedoch deutlicher bemerkbar. Ungefähr bei der Dichte $0,55 \text{ g cm}^{-3}$ haben die Kurven möglicherweise einen Wendepunkt und fallen dann mit steigender Dichte steiler ab. Dieses Verhalten geht aus allen anderen Meßreihen für die Säule III auch hervor. Eine eindeutige Festlegung erscheint wegen der großen relativen Fehlerbreite für k -Werte kleiner als 1 nicht sinnvoll, aber die Summe aller Ergebnisse auf dieser Säule scheint das Vorhandensein eines solchen Wendepunktes zu bestätigen.

Der Einfluß der Temperatur ist bereits im vorangegangenen Abschnitt besprochen worden. Bei der Dichteabhängigkeit stellen sich diese Zusammenhänge jedoch eindeutig anders dar. In Abb. 4.13 sind Meßpunkte aus den drei Isothermen zusammengestellt. Der Einfluß der Temperatur geht kaum über die experimentelle Unsicherheit hinaus. Aber bei der Heranziehung aller anderen Ergebnisse ist zu erkennen, daß mit steigender Temperatur das Kapazitätsverhältnis fällt. Dies entspricht der oben angeführten üblichen Anordnung in der Gaschromatographie. Es ist nicht in allen Fällen so, daß die Temperatur einen so geringen Einfluß hat. Bei vorangegangenen Messungen mit CO_2 und anderen Proben (Alkane) und anderen stat. Phasen wurden stärkere Effekte in der gleichen Richtung beobachtet (19). Bei allen untersuchten

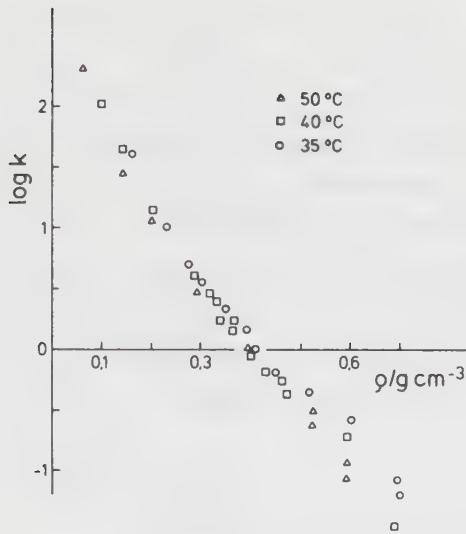


Abb. 4.13 Temperatureinwirkung auf die Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses
Beispiel: CO_2 ; Naphthalin; "Reversed Phase"

Systemen wirkt sich eine Dichteänderung kaum auf die Temperaturabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses aus. Im Gegensatz dazu ist die Temperaturabhängigkeit bei der Auftragung gegen den Druck größer; sie ändert sich sehr stark mit dem Druck und wechselt sogar das Vorzeichen.

Es läßt sich eine vereinfachte Darstellung erreichen, wenn man $\log k$ nicht gegen die Dichte ρ , sondern gegen $\log \rho$ aufträgt. Für die typischen Beispiele in Abb. 4.14 zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang. Diese Tatsache kann die Bearbeitung eines analytischen Problems stark vereinfachen, z.B. die Festlegung eines Druck- oder Dichteprogramms, da auf dieser Grundlage eine einfache Abschätzung der Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses möglich ist. Bei Kenntnis der $p(\rho)$ Isothermen kann dann die Druckabhängigkeit berechnet werden.

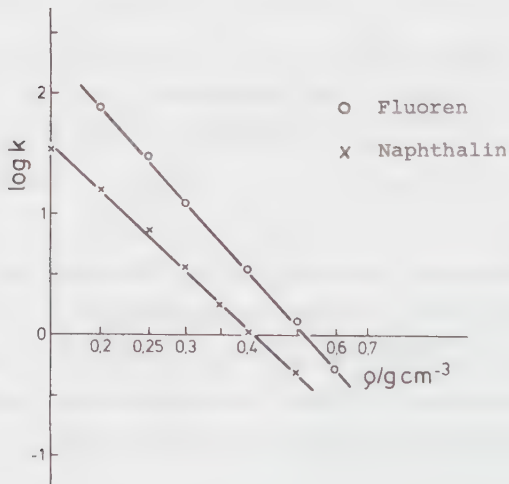


Abb. 4.14 Anpassung von $\log k$ an $\log \rho$
Beispiel: CO_2 ; 40°C ; "Reversed Phase"

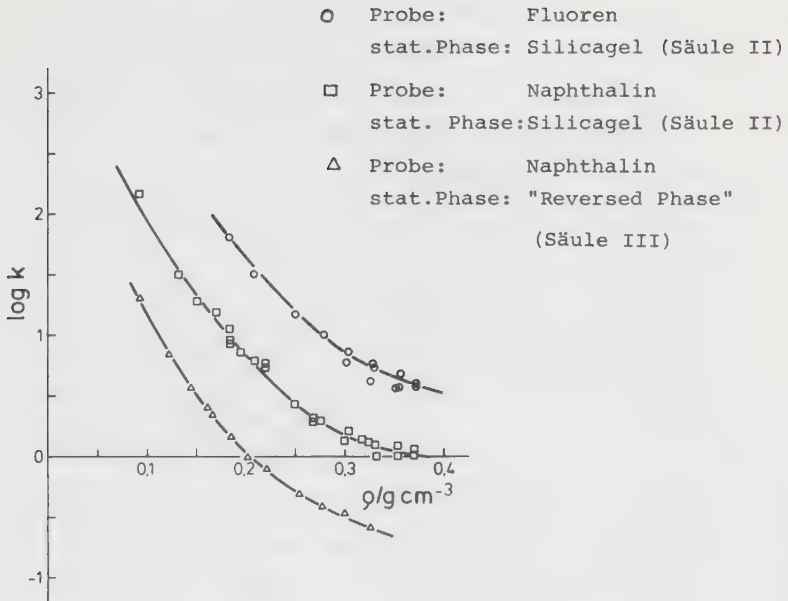


Abb. 4.15 Dichteabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses bei der mobilen Phase Ethan

Die Meßwerte mit Ethan sind in Abb. 4.15 in analoger Weise aufgetragen. Auch hier zeigen sich die gleichen Kurvenverläufe wie beim CO_2 . Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß nur Dichten erreicht werden, die ungefähr halb so groß sind wie für CO_2 . Ansonsten enthält die Abbildung alle Eigenschaften, die bei Abb. 4.8 herausgestellt wurden. Der Vergleich zwischen CO_2 und Ethan soll hier durch di-

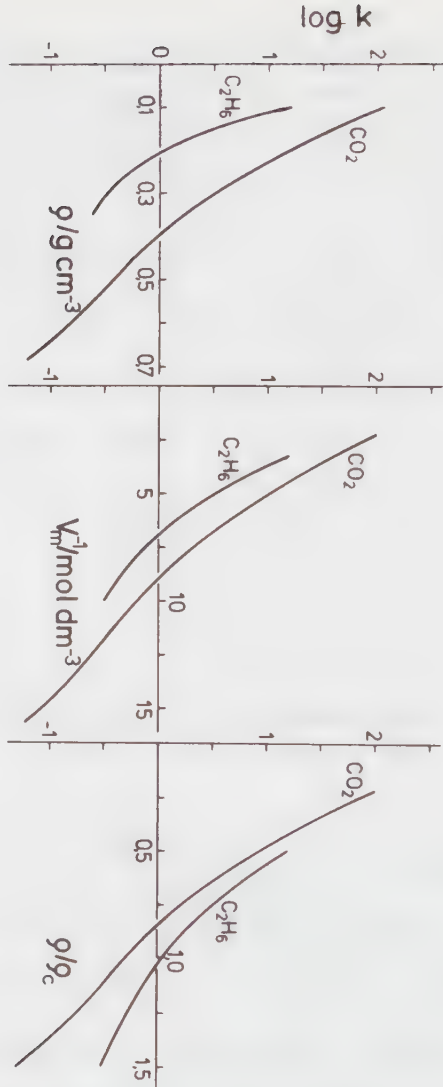


Abb. 4.16 Vergleich der mobilen Phasen CO_2 und Ethan bei der stat. Phase "Reversed Phase"; 40°C ; Naphthalin

rekte Gegenüberstellung erfolgen.

Es ist zweckmäßig mit den Isothermen für die Säule III zu beginnen, da hier die Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Oberfläche als ähnlich angenommen werden können. Alle Effekte sind dann zu wesentlichem Bestandteil auf die Löslichkeit der Probe in der mobilen Phase zurückzuführen. Die Abb. 4.16 zeigt folgende Zusammenhänge. Bei gleicher Dichte gemessen in g cm^{-3} sind die Kapazitätsverhältnisse mit Ethan wesentlich niedriger. Hierzu sollen zwei im Grunde genommen gleichwertige Erläuterungen gegeben werden.

In einem differentiellen Säulenstück befindet sich über einer Flächeneinheit der stationären Phase ein durch das Verhältnis A_s/V' gegebenes Volumen. In diesem Volumen sind bei der Gegenüberstellung gleicher in g cm^{-3} angegebenen Dichten gleiche Massen der jeweiligen mobilen Phase. Wählt man jetzt als weiteren Bezug gleiche Stoffmengen der Probe auf der Oberfläche, so ist bei kleineren k -Werten die Stoffmenge in der mobilen Phase größer. Dies bedeutet, daß in diesem Fall die Konzentration der Probe (hier Naphthalin) in Ethan größer ist als in CO_2 , wobei die Konzentration in mol/g Lösung anzugeben wäre. Eine analoge Betrachtungsweise kann von gleichen Konzentrationen in der mobilen Phase ausgehen. In diesem Fall ist die Oberflächenkonzentration der Probe größer, wenn als lösende Phase CO_2 über dieser Oberfläche ist.

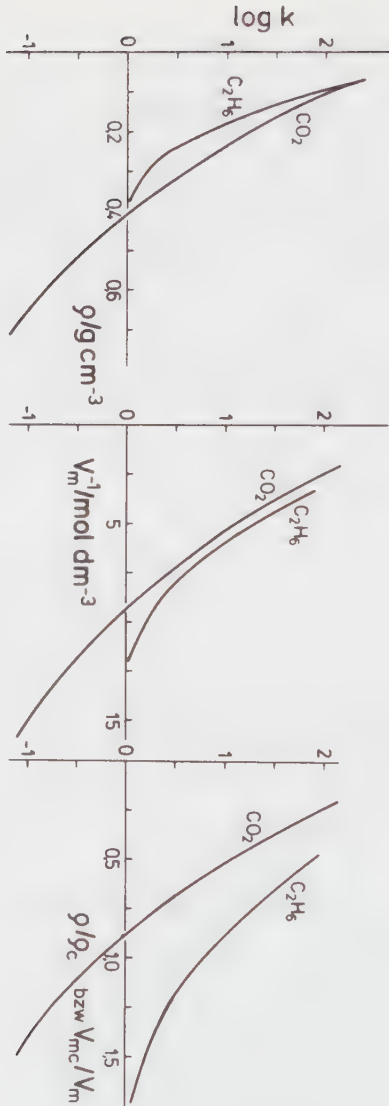


Abb. 4.17 Vergleich der mobilen Phasen CO_2 und Ethan bei
der stat. Phase Silicagel (Skala II): 40°C ;
Naphthalin

Werden als weiteres die Ergebnisse für die beiden mobilen Phasen für gleiche Dichten zusammengestellt, die in mol dm^{-3} ausgedrückt werden, so befinden sich in dem o.a. Volumen gleiche Stoffmengen der mobilen Phase. Damit wird der Molenbruch die geeignete Art der Beschreibung. In gleicher Weise läßt sich jetzt argumentieren, daß der Molenbruch der Probe in Ethan größer ist als in CO_2 (über einer Oberfläche mit gleicher Oberflächenkonzentration), oder bei gleichem Molenbruch in der mobilen Phase die Oberflächenkonzentration im Falle des CO_2 größer ist, da für diese Gegenüberstellung (Abb. 4.16b) die k-Werte bei Ethan weiterhin kleiner sind.

Versucht man, diese Zusammenhänge anhand des Theorems der übereinstimmenden Zustände zu überprüfen, so zeigt sich, daß bei gleicher reduzierter Dichte (P/P_c ; P_c = kritische Dichte) die k-Werte für CO_2 jetzt unterhalb derer für Ethan liegen, so daß bei dieser Betrachtungsweise die Löslichkeit in CO_2 besser ist.

Bei der Säule II (Silicagel) in Abb. 4.17 ist der Vergleich der Isothermen wieder beeinflusst durch die Wechselwirkungen von Probe und Silicagel im Falle des Ethan. Die oben beschriebenen Vergrößerungen der k-Werte wirken sich hier so aus, daß schon beim Zugrundelegen der Dichten in mol dm^{-3} mit Ethan eine stärkere Retention auftritt, als bei CO_2 . Dieser Effekt wird durch die Wahl der reduzierten Dichte natürlich weiter verstärkt.

5. Partielle Molvolumina in der Nähe des kritischen Punktes des Lösungsmittels

Im Kapitel 2 sind Beziehungen für die Druckabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses hergeleitet worden. Als wesentlicher Bestandteil tritt das partielle Molvolumen der Probe in der mobilen Phase auf (Gl. 2-34). Diese Größe ist problemlos zu berechnen, wenn sich eine gasförmige Probe in einer mobilen Gasphase befindet und ideales Verhalten angenommen werden kann. Abweichungen von der Idealität sind z.B. durch Virialkoeffizienten zu berücksichtigen. Aussagen hierzu können auch aus gaschromatographischen Versuchen unter erhöhtem Druck gewonnen werden (siehe 57).

Bei der Mischung zweier Flüssigkeiten kann auch von einem idealisierten Zustand, dem der idealen Mischung mit $\Delta V = 0$ ausgegangen werden. Reicht diese Beschreibung nicht aus, so müssen Exzessvolumina berücksichtigt werden.

Im überkritischen Bereich befindet sich das Lösungsmittel aber in einem Zustand, der sowohl von der idealen flüssigen Mischung, als auch von dem idealen Gasgemisch stark abweicht. Deswegen sind Beschreibungen, die von einem der beiden Zustände ausgehen, wenig geeignet, Phänomene in der Nähe des kritischen Punktes zu beschreiben.

Im folgenden werden zwei theoretische Betrachtungsweisen vorgestellt, die sich besonders mit den Gegebenheiten in verdünnten Lösungen beschäftigen, bei denen sich das Lösungsmittel in der Umgebung seines kritischen Punktes befindet.

5.1 Theoretische Ansätze

Von A.M. Rozen (58) wurden in einem ausführlichen Artikel die Besonderheiten von Lösungen in der Nachbarschaft des kritischen Punktes des Lösungsmittels beschrieben. Rozen geht davon aus, daß in einer binären Mischung der Druck auch in der Nähe eines kritischen Punktes eine analytische Funktion der Variablen V, T und x ist, die sich als eine Potenzreihe darstellen läßt.

In dieser Reihenentwicklung um den kritischen Punkt des Lösungsmittels werden für verdünnte Lösungen quadratische und höhere Glieder von x vernachlässigt. Unter Berücksichtigung der besonderen Bedingungen für den kritischen Punkt des reinen Lösungsmittels: $(\partial p / \partial V)_T = 0$ und $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ wird eine Beschreibung von $p(T, V, x)$ erhalten, die die Temperatur und den Molenbruch der gelösten Komponente jeweils in der ersten und das Volumen in der dritten Potenz enthält. Die von dieser Darstellung abweichende Beschreibung durch die kritischen Exponenten γ und σ (siehe z.B. 46) wird parallel auch diskutiert.

Neben vielen anderen Zusammenhängen werden drei Gleichungen für das partielle Molvolumen des gelösten Stoffes angegeben. Sie beziehen sich auf verschiedene Annäherungen an den kritischen Punkt des Lösungsmittels bzw. die nicht klassische Beschreibung durch die kritischen Exponenten. Allen Gleichungen ist gemeinsam, daß der Wert für das partielle Molvolumen mit der Annäherung an den kritischen Punkt des Lösungsmittels unendlich groß wird (positiv oder negativ). Sie unterscheiden sich in der Art der Annäherung an diesen Extremwert mit dem Molenbruch der gelösten Komponente.

J.C. Wheeler (59) hat ebenfalls theoretische Überlegungen zu verdünnten Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes des Lösungsmittels angestellt. Er benutzt ein Gittergas-Modell, bei dem die Wechselwirkungen der Teilchen durch die hier üblichen Kastenpotentiale beschrieben werden. Für die Wechselwirkungen der Lösungsmittelteilchen werden nur anziehende Kräfte berücksichtigt. Zwischen den Lösungsmittelteilchen und den gelösten Teilchen können sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte in Betracht gezogen werden.

Dieses Modell liefert unter anderem Aktivitätskoeffizienten für den gelösten Stoff in idealer Verdünnung, die bei konstanter Temperatur nur von der Dichte des Lösungsmittels und der Wahl der Potentialparameter abhängen. Die Aktivitätskoeffizienten gestatten es, einen Ausdruck für

das partielle Molvolumen des gelösten Stoffes herzuleiten. Dieser enthält neben der Dichte und den Wechselwirkungsparametern auch die Ableitung der Dichte des Lösungsmittels nach dem Druck, die in der Form der isothermen Kompressibilität α des reinen Lösungsmittels als Faktor ausgeklammert werden kann. Für die Annäherung an den kritischen Punkt strebt α gegen $+\infty$ und bestimmt damit den Betrag von V_1^∞ . Ob V_1^∞ gegen $+\infty$ oder $-\infty$ strebt, hängt im Modell von den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelösten Teilchen ab: Bei starker Anziehung liefert es den negativen Extremwert und bei schwacher Anziehung oder Abstoßung den positiven Wert. Auch hier muß für Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen werden.

5.2 Ergebnisse aus SFC - Experimenten

Die aus der Modellvorstellung erhaltene Beziehung 2-30 wurde schon im Kap. 2 unter weiteren Näherungen zusammengefaßt zu

$$RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = V_1^\infty + \frac{1}{r} V_2^* - RT \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p} \right)_T. \quad (2-34)$$

Diese Gleichung sollte es gestatten, aus den gemessenen k-Werten das partielle Molvolumen der Probe (1) in dem mobilen Lösungsmittel (2) zu berechnen.

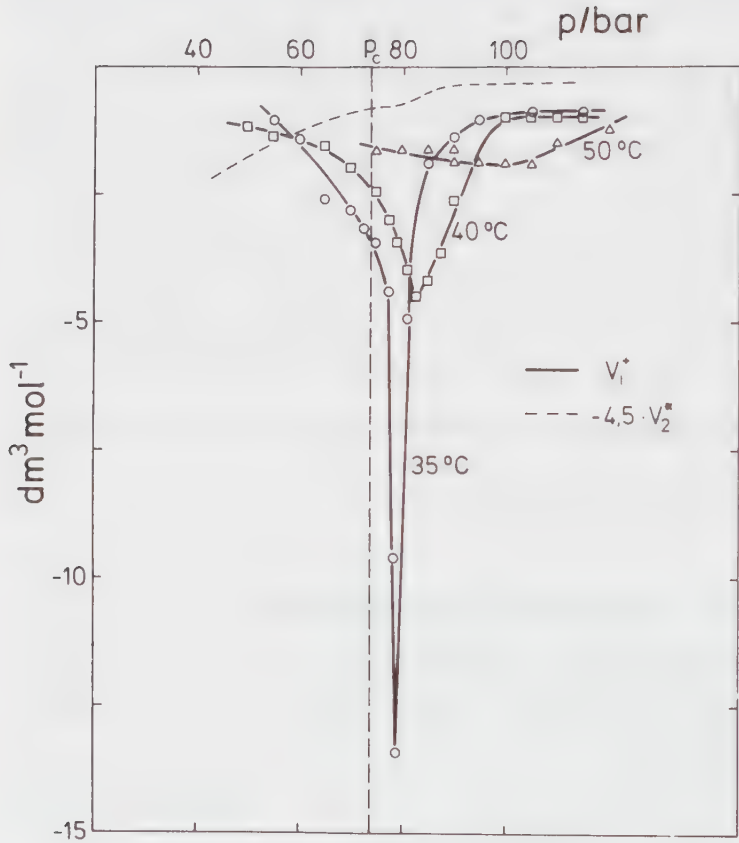


Abb. 5.1 V_1^+ ($\approx$ partielles Molvolumen) von
Naphthalin in CO_2 ; Säule II (Silicagel)
----- Korrektur gem. Gl. 5-2

Um diesen Zusammenhang auszuwerten, wurden aus den Meßwerten graphisch die Ableitungen

$$RT \left(\frac{\partial (\ln k + \ln \rho')}{\partial p} \right)_T = V_i^+ \quad (5-1)$$

gebildet (Abb. 5.1 - 5.4). Dieses V_i^+ enthält die beiden verbleibenden Größen aus Gl. 2-34.

$$V_i^+ = V_1^{\infty} - \frac{1}{r} V_2^{*'} \quad (5-2)$$

In der Gleichung 5-1 wird durch den Ausdruck $d \ln \rho / dp$ der Anteil der Verringerung des Kapazitätsverhältnisses berücksichtigt, der sich bei einem konstanten Gleichgewichtskoeffizienten x''/x' durch die Änderung der Molzahl in der mob. Phase ergibt.

$$k_i = \frac{x_i''}{x_i'} \quad \cdot \quad \frac{\sum n''}{\sum n'} \quad \frac{x_i''}{x_i'} = \text{const.}$$

$$\sum n'' = \text{const.}$$

$$\sum n' \approx n'_2 = \rho' M_2$$

$$k = \frac{\text{const}}{\rho'} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln \rho'}{\partial p} \right)_T$$

Alle verbleibenden Effekte, die in sämtlichen beobachteten Fällen der vorliegenden Arbeit eine starke Verringerung des Kapazitätsverhältnisses bewirkten, sind in V^+ zusammengefaßt.

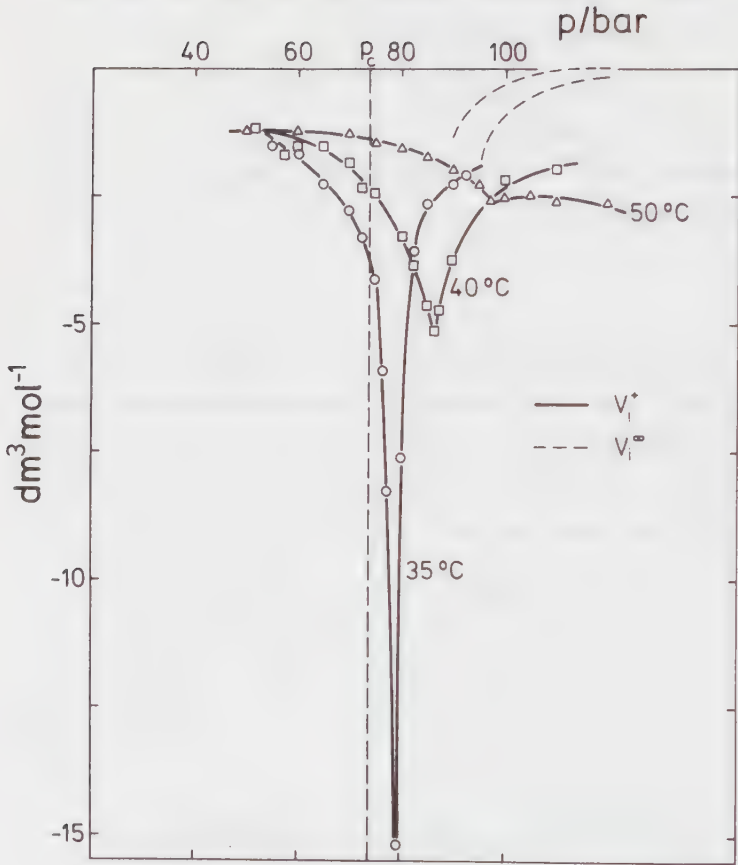


Abb. 5.2 V_i^+ ($\approx$ partielles Molvolumen) von
Naphthalin in CO_2 ; Säule III (RP)
----- V_i^∞ nach (62)

Um aus dieser Summe das partielle Molvolumen der Probe in der mobilen Phase (V_i^∞) zu bestimmen, muß der Ausdruck $1/r V_i^*$ bekannt sein. An dieser Stelle läßt es sich nicht umgehen, r zumindest näherungsweise zahlenmäßig zu erfassen. Bei Adsorptionsvorgängen aus flüssigen Lösungen ist es üblich (45), das Verhältnis des Platzbedarfs direkt aus den Molvolumina der reinen Flüssigkeiten 1 u. 2 abzuschätzen.

$$\frac{a_1}{a_2} \approx \frac{V_{m,1}^*}{V_{m,2}^*} \quad (5-3)$$

Dieses Verfahren hat in dem vorliegenden System keine Berechtigung, da der Platzbedarf z.B. eines CO_2 -Moleküls an der Adsorptionsoberfläche keinen unmittelbaren Zusammenhang mit dem Molvolumen des mehr oder weniger komprimierten überkritischen CO_2 hat. Hier könnte man als Näherung die Molvolumina der unter Versuchsbedingungen festen Probesubstanzen und des festen CO_2 z.B. am Tripelpunkt heranziehen (60). Auf dieser Grundlage (54, 61) wurden für Naphthalin $1/r = 4,3$ und für Fluoren $1/r = 4,7$ erhalten. Im Rahmen der hier benutzten groben Abschätzung kann in beiden Fällen mit $1/r = 4,5$ gerechnet werden.

In Abb. 5.1 ist $-1/r V_2^*$ für 40°C eingetragen. Der Anteil an V_i^+ ist im mittleren Druckbereich sehr gering. Für kleine Drücke wird der Ausdruck wegen des Anwachsens von V_2^* größer, so daß hier eine Vernachlässigung nicht mehr zulässig ist.

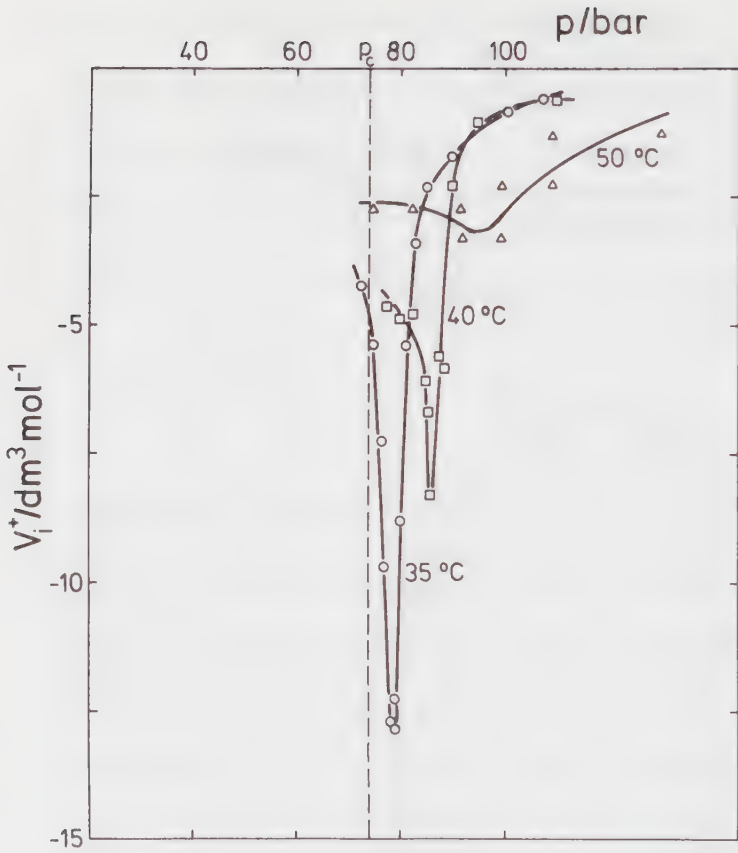


Abb. 5.3 V_i^+ ($\approx$ partielles Molvolumen) von
Fluoren in CO_2 ; Säule II (Silicagel)

Sollte der in Kap. 2.2.1 erwähnte Mechanismus der Retention über einen Lösungsvorgang zutreffend sein, so liefert die Beschreibung des Kapazitätsverhältnisses über ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der mobilen und einer stat. flüssigen Phase (18):

$$V_i^+ = V_i^\infty - V_i^\infty$$

Wird hier wie oben das partielle Molvolumen in der Flüssigkeit durch das Molvolumen der reinen Probe abgeschätzt, so erhält man für Naphthalin $V_1^\infty \approx 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und für Fluoren $V_1^\infty \approx 0,14 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Diese Korrektur von V^+ ist über weite Druckbereiche konstant.

Geht man davon aus, daß die Adsorption auf der Silicageloberfläche durch den Formalismus aus dem Kap. 2.2.2 beschrieben wird und andererseits die "Reversed Phase" - Oberfläche ein Lösungsmittel für die Probe darstellt, so müßten sich die V_i^+ -Werte unterscheiden und zwar um den Betrag $\frac{1}{r} V_2^* - V_1^\infty$. Im niedrigen Druckbereich mit großem V_2^* sollte dies zu deutlichen Unterschieden führen.

Die Werte für Naphthalin sind in den Abb. 5.1 und 5.2 jeweils für die beiden Säulen zusammengestellt. Die Meßwerte und die zur Orientierung eingetragenen Werte von $-1/r V_2^*$ zeigen deutlich, daß solche Unterschiede nicht zu erkennen sind.

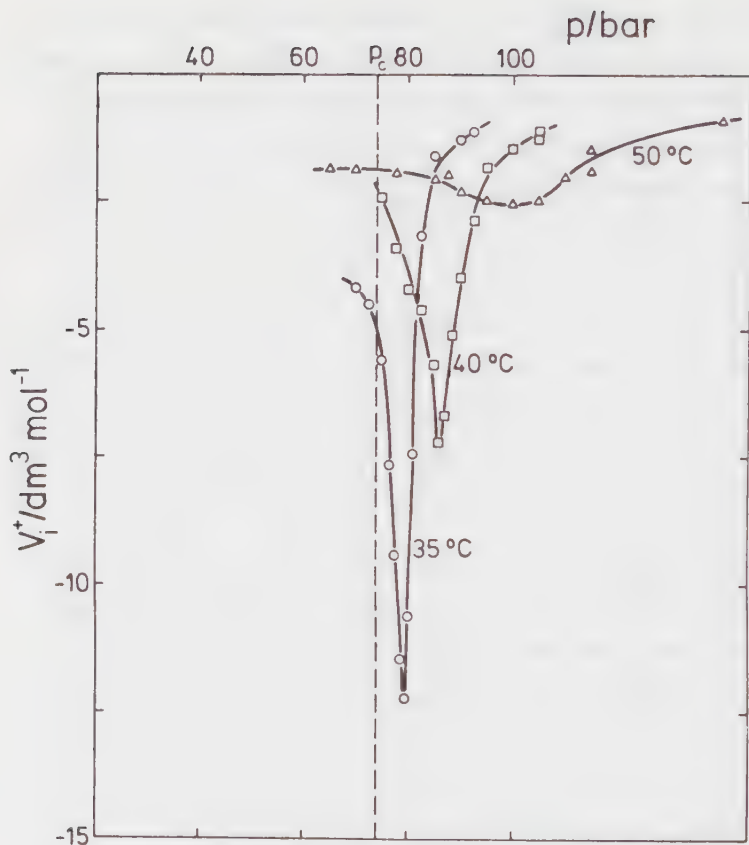


Abb. 5.4 V_1^+ ($\approx$ partielles Molvolumen) von
Fluoren in CO_2 ; Säule III (RP)

Dieser Befund sollte jedoch nur als Hinweis betrachtet werden, da einerseits Fehler in der graphischen Differentiation, andererseits Abweichungen von den Voraussetzungen der theoretischen Beschreibung zu Ungenauigkeiten führen können, die einen Vergleich der beiden Kurven im Randbereich verfälschen.

Aus der Abb. 5.1 ist der eventuelle systematische Fehler zu ersehen, wenn die Eigenschaften von V_1^∞ anhand von V_1^+ diskutiert werden. Der Beitrag von $1/r V_2^*$ ist im wesentlichen Bereich von 70 bar bis 100 bar relativ gering. Durch Berücksichtigung dieser an sich kleinen Korrektur soll jedoch keine große Genauigkeit vorgetäuscht werden. Der Bereich unterhalb 70 bar, wo diese Korrektur u.U. wesentlich sein könnte, ist für das vorliegende Problem uninteressant.

Mit diesen Einschränkungen kann aber weiterhin angenommen werden, daß die Größe V_1^+ im wesentlichen durch das partielle Molvolumen der Probe in dem überkritischen Lösungsmittel bestimmt wird. Dieses weist einige markante Eigenschaften auf, die in den vier Abbildungen 5.1 - 5.4 deutlich zu erkennen sind.

Es treten negative Werte auf, die in Abhängigkeit vom Druck ein Minimum durchlaufen. Dieses Minimum ist ausgeprägter und liegt dichter am kritischen Druck des reinen Lösungsmittels, je dichter die Temperatur über der kri-

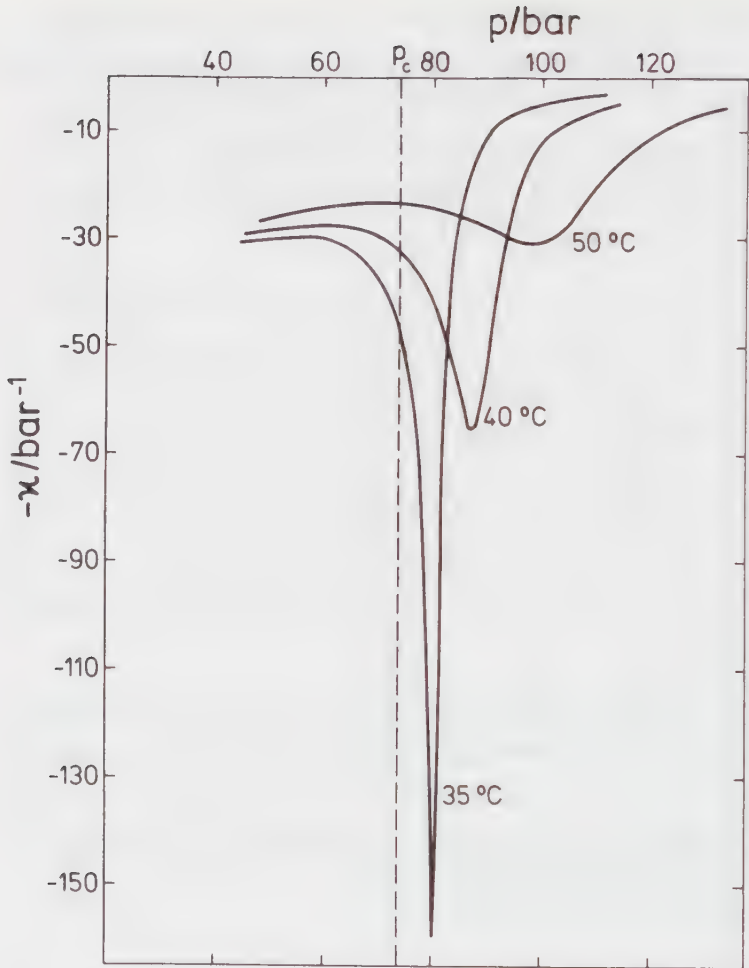


Abb. 5.5 Isotherme Kompressibilität κ des CO_2 (54).

tischen Temperatur des reinen Lösungsmittels liegt. Der Vergleich mit der Abb. 5.5, in der die isotherme Kompressibilität α von CO_2 bei den drei Meßtemperaturen aufgetragen ist, zeigt sehr deutlich, daß hier enge Zusammenhänge bestehen.

Im einfachsten Falle könnte man eine Proportionalität gemäß

$$V_1^{\infty} \cdot \alpha \sim - \alpha' \quad (5-4)$$

annehmen und versuchen, den Proportionalitätsfaktor zu bestimmen.

Die Auswertung sollte bei möglichst großen Kompressibilitäten erfolgen. Andererseits ist hier die experimentelle Unsicherheit der $\log k(p)$ - Kurven wegen der hohen Kompressibilität am größten. Die nachfolgende graphische Differentiation bedeutet eine weitere Vergrößerung der Unsicherheit. Dies hat zur Folge, daß der Extremwert in $V_1^{\infty} \cdot \alpha'$ für 35°C nur um $\pm 1,5$ bar mit dem der berechneten Kompressibilität übereinstimmt. Diese relativ geringe Abweichung bedeutet aber eine ganz extreme Kompressibilitätsänderung, so daß hier sehr starke Abweichungen von dem Zusammenhang 4 auftreten.

Wesentlich bessere Übereinstimmungen könnten durch rückwirkende Maßnahmen auf die Auswertung erzielt werden; z.B. könnte bereits Übereinstimmung erzielt werden, wenn der

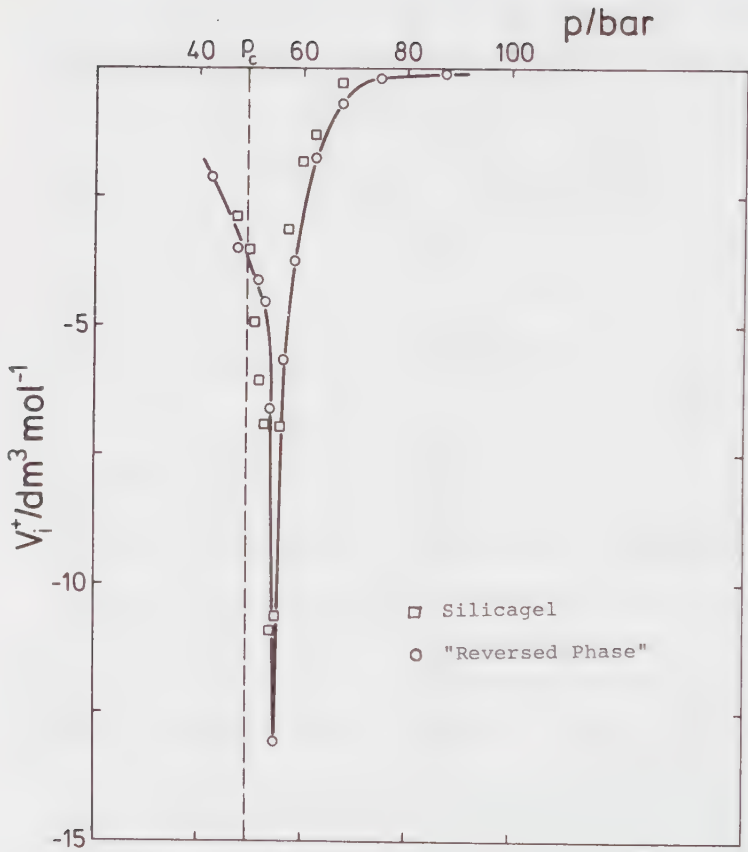


Abb. 5.6 V_i^+ ($\approx$ partielles Molvolumen) von Naphthalin in Ethanol; 40°C

Wendepunkt der $\log(k'P)$ - Kurven innerhalb der Spanne von 1,5 bar anders festgelegt würde, was innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit vertretbar erscheint. Eine Auftragung von V_1^∞ ' und α jeweils gegen einen reduzierten Druck $p/p_{\max}$ würde definitionsgemäß die Maxima übereinanderlegen.

Auf diese eventuell noch vertretbaren Auswertungen der Meßergebnisse sei hier verzichtet. Aber selbst bei vorsichtigster Auslegung bleibt deutlich zu erkennen, daß ein Zusammenhang zwischen dem V_1^+ , das vom partiellen Molvolumen der Probe in der mobilen Phase bestimmt wird, und der isothermen Kompressibilität α dieser mob. Phase besteht. Damit werden die Aussagen von Wheeler qualitativ bestätigt. Als quantitatives Ergebnis ist festzuhalten, daß die Minima in V_1^∞ ' etwa beim gleichen Druck auftreten wie die Maxima bei α ; die relative Höhe der Extremwerte ist bei V_1^∞ ' und α sehr ähnlich. Diese Aussagen lassen sich an allen vier Kombinationen der Probesubstanzen und der Säulen überprüfen.

Ein gleicher Zusammenhang zeigt sich für Ethan als mob. Phase. In Abb. 5.6 sind die V_1^+ -Werte für Naphthalin aufgetragen. Die Werte für die beiden Säulen zeigen hier kaum Unterschiede, obwohl die Kapazitätsverhältnisse stark unterschiedlich sind (Kap. 4). Das Minimum tritt hier auch innerhalb der Meßgenauigkeit bei dem Druck auf,

bei dem die Dichteisotherme ihren Wendepunkt hat. Damit wird nochmals deutlich gemacht, daß es sich bei V_1^∞ um eine Größe handelt, die im wesentlichen durch die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt wird. Dieser Zusammenhang wird umso deutlicher, je dichter am kritischen Punkt gemessen wird.

Die Richtigkeit der Werte für V_1^∞ kann durch Vergleich mit statisch gemessenen Werten zumindest im Randbereich überprüft werden. Für das System CO_2 + Naphthalin sind bereits Messungen des Molvolumens der Mischung und daraus abgeleitet das partielle Molvolumen V_1^∞ des Naphthalins in CO_2 bei unendlicher Verdünnung bekannt (62). Leider streifen diese Ergebnisse nur den Bereich von Druck und Temperatur, der in dieser Arbeit ausgemessen wurde. In der Abb. 5.2 sind diese Werte für 35°C und $40,1^\circ\text{C}$ mit eingetragen. Es ist eine deutliche Differenz zwischen den statischen Daten und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu erkennen. Jedoch liegt bei den statischen Messungen die 40°C - Isotherme ebenfalls unterhalb der 35°C - Isotherme, ebenso deutlich wiederzuerkennen ist das starke Abfallen der Werte mit fallendem Druck. Bei dem Vergleich sollte angemerkt werden, daß die statischen Werte aus Extrapolationen zu unendlicher Verdünnung erhalten wurden. Diese Werte wurden bereits von den Autoren als Bestätigung der Unendlichkeitsstelle des partiell-

len Molvolumens am kritischen Punkt des Lösungsmittels aufgefaßt; die eigenen Messungen bestätigen bei allen Fehlermöglichkeiten des Absolutwertes diese Tendenz wesentlich deutlicher und vollständiger. Der von Wheeler herausgearbeitete Zusammenhang zwischen V_i^∞ und α wird durch die Ergebnisse stark unterstützt.

Beide Vorhersagen lassen grundsätzlich auch die Möglichkeit einer $+\infty$ -Stelle zu. Bei den hier vorgelegten Daten und den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeit tritt dieser Fall nicht auf. Die SFC - Ergebnisse anderer Autoren (3, 5) scheinen diesen Fall auch nicht aufzuzeigen. Als weiteres Beispiel sei angeführt, daß im System Ethylen + Vinylchlorid (63) ebenfalls negative Werte gefunden wurden.

Sehr große positive partielle Molvolumina wurden im System CO_2 + Ethan beobachtet (64).

6. Diffusionskoeffizienten in überkritischen verdichteten Lösungsmitteln

6.1 Grundlagen zur chromatographischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Die Grundlagen für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch ein chromatographisches Verfahren sind von Taylor (65-67) und Arris (68) geschaffen worden.

Um die zeitliche Änderung der Konzentration in einem differentiellen Volumenelement zu beschreiben, ist das 2. FICK'sche Gesetz auf alle drei Raumrichtungen anzuwenden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (6-1)$$

Für Vorgänge in Rohren wird die Diffusionsgleichung auf Zylinderkoordinaten (r, φ, z) übertragen und es wird vorausgesetzt, daß keine Winkelabhängigkeiten auftreten.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (6-2)$$

Strömt das Medium laminar mit der Geschwindigkeit $v(r)$ durch das Rohr, so erhält die Gleichung einen weiteren

Term:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] - v(r) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (6-3)$$

Zur Lösung dieser Diffusionsgleichung führen eine Reihe von Randbedingungen, auf deren Einhaltung in dem chromatographischen Experiment zu achten ist:

- a) Damit der zu messende Diffusionskoeffizient keinen Schwankungen unterworfen ist, muß für konstante Temperatur und konstanten Druck gesorgt werden.
- b) Der Diffusionskoeffizient D soll unabhängig von der Konzentration sein.
- c) Die Strömung muß - wie oben angeführt - laminar sein mit einem symmetrischen parabolischen Geschwindigkeitsprofil.

$$v(r) = 2 \bar{v} \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (6-4)$$

- d) Es treten an den Rohrwandungen keine Adsorptionerscheinungen auf.
- e) Die Anfangskonzentration einer Probe läßt sich durch eine Delta-Funktion beschreiben.
- f) Für einen Rohrquerschnitt soll gelten:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$$

(6-5)

Dies bedeutet, daß kein Massentransport durch die Rohrwandung erfolgt und daß in der Rohrmitte die Konzentration einen Extremwert besitzt.

Mit diesen Bedingungen führt die Gl. 3 zu einer Lösung der Form:

$$\bar{c} = A \left(\frac{D_{\text{eff}} \cdot t}{L} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-(z - \bar{v}t)^2}{4 D_{\text{eff}} \cdot t} \right] \quad (6-6)$$

Hier ist L die Gesamtlänge des Rohres.

Diese Funktion stellt eine unsymmetrische Gaußkurve dar, die für Werte

$$\frac{D_{\text{eff}}}{\bar{v} L} < 0,01 \quad (6-7)$$

sich einer Gaußkurve annähert (69).

D_{eff} bezeichnet einen effektiven Diffusionskoeffizienten.

$$D_{\text{eff}} = D_{12} + \frac{r_o^2 \bar{v}^2}{48 D_{12}} \quad (6-8)$$

Hierbei ist D_{12} der Anteil, der durch Diffusion in axialer Richtung zur Verbreitung des Profils der Probe beiträgt.

Der Term

$$\frac{r_o^2 \bar{v}^2}{48 D_{12}} \quad (\text{sog. Taylor Diffusionskoeffizient})$$

beschreibt zwei gekoppelte Effekte. Wird eine Probe pfropfenförmig (im Idealfall Delta - Funktion) in das strömende Medium eingebracht, so wird sie entsprechend dem parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil axial auseinandergezogen. Gleichzeitig erfolgt in radialer Richtung

ein Konzentrationsausgleich. Die mit maximaler Strömung in der Rohrmitte bewegten Probeteilchen diffundieren von der Rohrmitte weg in Bereiche mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit. Die in der Nähe der Rohrwandung nur langsam bewegten Teilchen diffundieren in Richtung zur Rohrmitte und damit in schnellere Strömungsschichten. Dieser Diffusionsvorgang hat zur Folge, daß das Profil der Probe nicht die Breite erreicht, die es bei seiner Dispersion durch die Geschwindigkeitsverteilung erlangen würde.

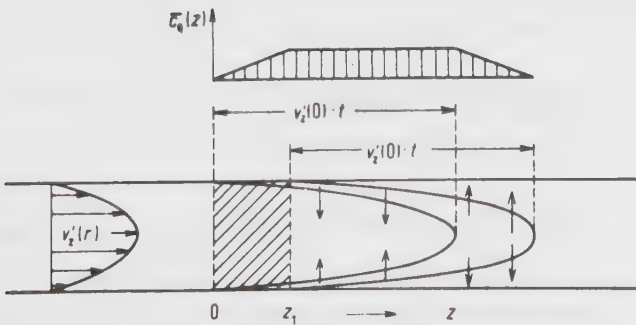


Abb. 6.1 Axiale Dispersion der Laminarströmung in einem offenen Rohr ohne Einfluß der Diffusion (70). Die Pfeile geben die Richtung der im Realfall überlagerten Diffusion an.

Nach der Gl. 6 unter der Berücksichtigung der Bedingungen 7 erhält man ein Gaußprofil mit der Varianz

$$\sigma^2 = 2 D_{\text{eff}} t \quad (6-9)$$

und mit $t = t_r = L/\bar{v}$

$$\sigma^2 = \frac{2 D_{12} L}{\bar{v}} + \frac{\bar{v} r_o^2 L}{24 D_{12}} \quad (6-10)$$

In der Chromatographie ist es allgemein üblich statt der Varianz die Größe:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (6-11)$$

zu betrachten, wobei H das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (HETP) ist. Aus Gl. 10 und 11 folgt:

$$H = \frac{2 D_{12}}{\bar{v}} + \frac{r_o^2 \bar{v}}{24 D_{12}} \quad (6-12)$$

oder

$$D_{12} = \frac{\bar{v}}{4} \left[H \pm \sqrt{H^2 - \frac{1}{3} r_o^2} \right] \quad (6-13)$$

Dieser Zusammenhang (71) findet vielfältige Anwendung (72 und dort zitierte Literatur) in der Bestimmung von Gasdiffusionskoeffizienten. Für Diffusionsvorgänge in Flüssigkeiten läßt sich in Gl. 8 eine Näherung einführen

$$D_{12} \ll \frac{r_o^2 \bar{v}^2}{48 D_{12}}$$

Dies bedeutet, daß in flüssigen Systemen mit ihren kleinen Diffusionskoeffizienten (ca. $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) zur Verbreiterung der Probe im Rohr die Diffusion in axialer Richtung einen verschwindenden Anteil liefert, gegenüber der Verbreiterung durch Taylor Dispersion; somit vereinfachen sich Gln. 8, 7, 12 und 13 zu

$$D_{\text{eff}} = \frac{r_o^2 \bar{v}^2}{48 D_{12}} \quad (6-14)$$

$$\frac{D_{\text{eff}}}{\bar{v} L} = \frac{\bar{v} r_o^2}{48 D_{12} L} < 0,01 \quad (6-15)$$

$$H = \frac{r_o^2 \bar{v}}{24 D_{12}} \quad (6-16)$$

$$D_{12} = \frac{r_o^2 \bar{v}}{24 H} \quad (6-17)$$

Entsprechend diesen (73) und ähnlichen Zusammenhängen (74) werden Diffusionskoeffizienten in flüssigen Systemen bestimmt.

Besonders erwähnt werden soll eine Arbeit von Balenovic, Myers und Giddings (75). Es werden Messungen von Diffusionskoeffizienten in Gasen bei Drücken bis 1375 bar durchgeführt.

6.2 Messungen mit der SFC

Folgende Meßanordnung ist üblich, um Diffusionskoeffizienten mit der chromatographischen Methode zu bestimmen. In einem Gas- oder Flüssigkeitschromatographen wird die gepackte Trennsäule durch ein offenes Rohr ersetzt. Für Gase entspricht diese Anordnung der Kapillarchromatographie ohne Beschichtung der Innenwand. Die üblichen Dimensionen sind 100 m Länge und 1-5 mm Innendurchmesser.

Für die eigenen Messungen sollte der in Kapitel 3 beschriebene Fluidchromatograph eingesetzt werden. Dazu war es notwendig, zwischen Einspritzung und Detektor ein offenes Rohr einzubauen. Die Länge und der Innendurchmesser des Rohres sind zu wählen und eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit ist zu bestimmen. Stellt man die Bedingungen zusammen, die eine einfache und präzise Handhabung des Fluidchromatographen ermöglichen, und vergleicht diese mit den Forderungen aus dem vorherigen Abschnitt, dann zeigen sich starke Diskrepanzen, die Kompromisse erfordern.

Bei der Strömungsgeschwindigkeit sind große Werte von Vorteil, da bei den daraus folgenden kleinen Retentionszeiten zeitliche Instabilitäten von Strömung, Druck oder Temperatur weniger ins Gewicht fallen.

Da die Temperatur und die Strömung durch die Konstruktion des Chromatographen auch über sehr lange Zeiträume keinen wesentlichen Schwankungen unterworfen sind, verbleibt als wesentlicher Punkt die Konstanz des Druckes. Für die chromatographischen Experimente, die in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, waren lange Retentionszeiten (< 10 Min.) die Ausnahme. Der Druck wurde durch manuelle Einstellung des Pumpenhubes konstant gehalten und während des einzelnen Experiments bei beobachtbaren Abweichungen nachgestellt (ca. 0,3 bar).

Bei diesem Verfahren sind große Retentionszeiten für den Experimentator unzumutbar, so daß die Anlage um die in Kap. 3 beschriebene Druckregelung über einen PI-Regler erweitert wurde. Da dieser im Laufe des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit noch nicht ausgiebig erprobt werden konnte, wurden kurze Retentionszeiten angestrebt.

Weiterhin war vor Beginn der Messungen noch nicht zu erkennen, ob der Detektor überhaupt für die Untersuchungen geeignet war. Wie in Kap. 3 beschrieben, war in einen kommerziellen 2-Strahl-Festwellenlängen-Detektor eine am Lehrstuhl angefertigte druckfeste Zelle eingebaut worden. Dabei war das ursprünglich kleine Zellvolumen ($10 \mu\text{l}$) vergrößert worden, da die Fertigungstechnik und das Dichtungssystem dies erforderten.

Obwohl durch das unten erwähnte Verfahren die Vergrößerung der Varianz durch den Detektor bei der Auswertung berücksichtigt wird, war es dennoch das Bestreben, nicht zu zeitaufwendige Messungen mit dieser nicht optimalen Anordnung durchzuführen; auch deswegen wurden kurze Retentionszeiten angestrebt.⁺⁾

Eine unüberschreitbare Obergrenze für die Strömungsgeschwindigkeit liefert die Bedingung der laminaren Strömung. Zur Erreichung der Bedingung 15 sind ebenfalls kleine Strömungsgeschwindigkeiten günstig. In gleicher Weise wirken sich kleine Rohrdurchmesser und große Rohrlängen aus. Diese Fakten können andererseits zu nicht mehr akzeptablen Druckabfällen führen.

Zum Schluß soll auch ein triviales aber doch sehr wichtiges Kriterium erwähnt werden. Ein Rohr in den angestrebten Dimensionen sollte zu einem angemessenen Preis und in einem Zeitraum zur Verfügung stehen, der im Rahmen der Arbeit keine zu starke Verzögerung bedeutet.

Sehr schnell konnte eine Edelstahlkapillare (L 19) mit dem Nominalwert $d_{\text{innen}} = 0,5 \text{ mm}$ und $L = 100 \text{ m}$ zur Verfügung gestellt werden. Da die Kapillare keine Knickstellen hatte und zu einem Ring von 30 cm gewickelt war, wies sie gute Bedingungen auf.

^{+) Inzwischen wurde ein neuer Detektor (L 20) mit wesentlich günstigeren Eigenschaften eingesetzt.}

Die exakten Daten wurden auf einfache Weise bestimmt. Anhand einiger kurzer und genau vermessener Stücke konnte eine spezifische Masse/cm ermittelt werden, so daß die Länge eines großen Kapillarenstückes durch Wägung bestimmt werden konnte, ohne deren Wicklung zu verändern und damit Knickstellen hervorzurufen. Für diese Wägungen stand eine Microwaage zur Verfügung, deren Aufhängung durch den Wägetisch verlängert war und damit das Anhängen des Kapillarenringes ermöglichte.

Der Innendurchmesser wurde ebenso auf indirekte Weise durch Wägungen bestimmt. Ein in der Länge genau vermessenes Stück wurde mit Verschlüssen versehen. Dieses Stück wurde leer und mit CCl_4 gefüllt gewogen, so daß über die Dichte des CCl_4 (76) der Innendurchmesser bestimmt wurde zu $0,493 \text{ mm} \pm 0,5\%$.

Die endgültige Varianz des Probepeaks läßt sich in verschiedene Anteile aufspalten

$$b^2 = b_A^2 + b_D^2 + b_O^2 \quad (6-18)$$

Dabei entspricht b_D dem b aus Gleichung 10. b_A enthält alle Anteile, die durch die anfängliche Breite des Probepeaks verursacht wurden. Die Ursachen sind die Einspritzbreite und die Totvolumina vor der Säule. b_O berücksichtigt alle Beiträge zur Varianzverbreiterung nach der Säule einschließlich des Detektors. Um diese Ein-

flüsse weitgehend auszuschalten werden die Messungen bei gleichen Bedingungen mit einem kurzen und einem langen Rohr durchgeführt (75). Die Varianz aus den Messungen mit dem kurzen Rohr enthalten alle störenden Einflüsse, so daß durch Subtraktion der Varianzen ein Wert erhalten wird, der σ_A^2 und σ_O^2 nicht mehr enthält. Das σ_D^2 ist einer Länge zuzuordnen, die der Differenz der beiden Rohrlängen entspricht.

Dieses Vorgehen erwies sich wegen der geringen Leistungsfähigkeit des Detektors als notwendig, denn im Extremfall traten Beiträge bis zu 75% des Meßwertes auf, die nicht durch Vorgänge im Diffusionsrohr verursacht wurden. Die Längen der beiden Rohre wurden mit 187,2 cm und 9659,5 cm stark unterschiedlich gewählt, um bei der starken Störung des Meßsignals relativ große Differenzen zu erhalten.

Zur Festlegung der Strömungsgeschwindigkeit wurde gefordert, daß für die Bedingung $D_{eff}/\bar{v} L$ der Wert $3 \cdot 10^{-3}$ nicht überschritten wurde. Mit ungefähr diesem Wert wurden die Bestimmungen von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten (73,74) und in verdichteten Gasen (75) durchgeführt. Wie im Kap. 3 beschrieben, ist die Apparatur für konstante Massenströme einfach zu handhaben. Dadurch wurde der oben angeführte Wert für $D_{eff}/\bar{v} L$ nur bei der Dichte $0,8 \text{ g cm}^{-3}$ erreicht. Zur Abschätzung

wurden die von Robb und Drickamer gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten (77) herangezogen. Die maximal erreichte Re-Zahl war 1130, womit eine laminare Strömung gewährleistet ist (78).

Die Abb. 6.2 zeigt die so bestimmten Diffusionskoeffizienten. Zum Vergleich sind die o.a. Selbstdiffusionskoeffizienten des CO_2 (77) in geglätteter Form eingetragen. Die schraffierten Bereiche geben grob die Werte von Diffusionskoeffizienten in Gasen (g) und in Flüssigkeiten (l) wieder, wobei die in Frage kommenden Dichten ebenso grob berücksichtigt wurden.

Zum Abschluß soll versucht werden, die zu berücksichtigenden Fehler ungefähr zahlenmäßig zu erfassen. Durch das Zweisäulenverfahren können sehr grobe Fehler ausgeschaltet werden, aber weiterhin wirkt sich die geringe Leistungsfähigkeit des für die Messungen der vorliegenden Arbeit benutzten Detektors durch eine beobachtbare Streuung der Halbwertsbreiten aus.

Als typisches Beispiel sollen die Werte für die Dichte $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ (90,5 bar) angeführt werden. Bei der kurzen Säule kann die Varianz nur mit Abweichungen von $\pm 20\%$ gemessen werden. Insgesamt macht der Anteil auch wieder 20% der Varianz auf der langen Säule aus, so daß $\pm 4\%$

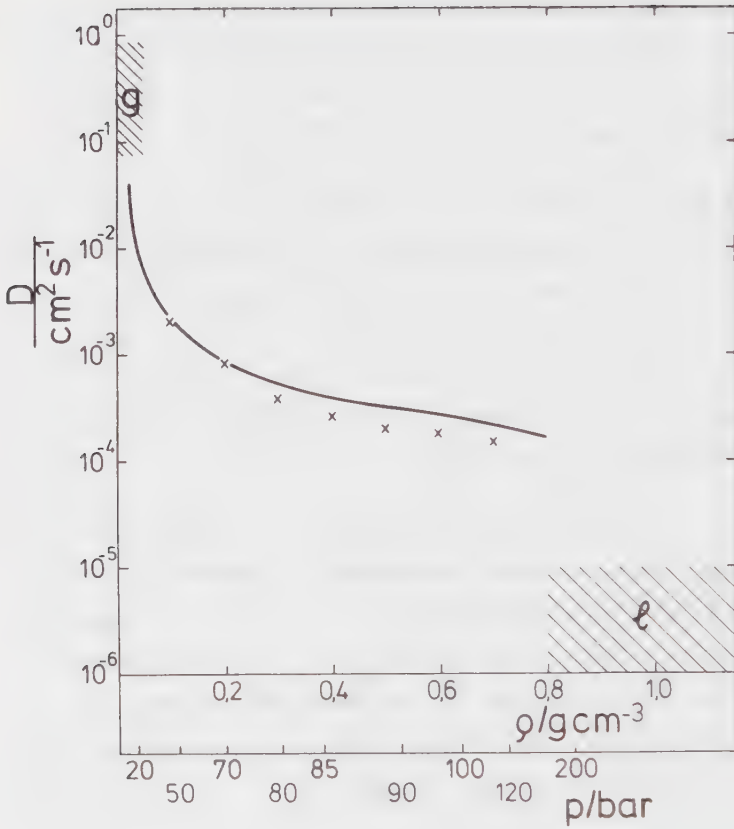


Abb. 6.2 Diffusionskoeffizienten in komprimiertem CO₂.
 x gemessene D_{12} von Benzol - CO₂, $T = 40^\circ\text{C}$
 — geglättete D_{11} von CO₂ (77), $T = 42^\circ\text{C}$

bezogen auf die Varianz der langen Säule und $\pm 5\%$ als Ungenauigkeit der ausgewerteten Differenz anzusehen sind. Mit dem langen Rohr wurden größere $w_{1/2}$ -Werte gemessen, die daher mit einem geringeren relativen Fehler behaftet waren. Dieser geht aber sehr direkt in das Ergebnis ein. Eine Abschätzung bringt einen nochmaligen Beitrag von ca. $\pm 5\%$. Innerhalb der Meßreihe ist also mit einer Streuung von ca. $\pm 10\%$ zu rechnen, wobei diese Spanne für die Werte bei kleinen Dichten entschieden größer sein kann.

Eine weitere Fehlerquelle ist nicht zahlenmäßig zu erfassen und bedarf noch weiterer Untersuchung: Die Re-Zahlen (270 - 1130) gewährleisteten laminare Strömung in einem geraden, polierten Rohr. Die Oberflächenbeschaffenheit der Innenwandung konnte wegen des kleinen Innenradius schlecht überprüft werden aber das Aussehen der Rohrenden machte den Eindruck sehr glatter Oberflächen. Eindeutig verletzt ist die Bedingung des geraden Rohres. Bei einem Durchmesser des Ringes der aufgewickelten Kapillare von 30 cm ist weiterhin zu erwarten, daß laminare Strömung vorliegt. Es treten aber sehr wahrscheinlich Abweichungen vom parabolischen Geschwindigkeitsprofil durch Sekundärströmung auf. Schnelle Teilchen in der Rohrmitte sind den stärksten Zentrifugalkräften ausgesetzt und verlassen die Rohrmitte zur Außenwandung hin.

Dieser Vorgang verstärkt den Diffusionsanteil der Taylor-dispersion und täuscht somit zu große Diffusionskoeffizienten vor (73). Wie groß dieser Einfluß auf die vorgelegten Meßergebnisse ist, kann nicht abgeschätzt werden, ist aber sicherlich auch wieder bei den Messungen bei geringer Dichte am größten, da hier die größten Linear-geschwindigkeiten auftreten.

7. Überlegungen zur Praxis der SFC

Das Ziel dieser Arbeit war es, grundsätzliche Fragen zur SFC zu bearbeiten und theoretische Hintergründe aufzuzeigen. In diesem Kapitel soll versucht werden, aus diesem Material Schlußfolgerungen für die Praxis der SFC zu ziehen. Im folgenden werden einige Punkte angesprochen, die jedoch keineswegs erschöpfend sein können.

Diese und auch schon andere Untersuchungen haben gezeigt, daß im überkritischen Bereich keine "Wunderlösungsmittel" existieren. Das Kapazitätsverhältnis ist in einfacher, übersichtlicher Form an die Dichte der mobilen Phase gebunden. Da mit steigendem Druck die Kompressibilität stark abnimmt, sind sehr hohe Dichten nur durch sehr hohe Drücke zu erreichen. Mit der Steigerung des Druckes steigt in starkem Maß der experimentelle Aufwand. Durch die wirtschaftlich notwendige Begrenzung des Druckes wird eine obere Grenze für die Molekülgröße der zu chromatographierenden Substanzen erreicht. Diese Grenze ist natürlich von den jeweiligen Stoffsystemen abhängig.

Die wesentliche Möglichkeit der Nutzung der überschaubaren Zusammenhänge zwischen Kapazitätsverhältnis und Dichte, ist die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Dichte ein günstiges Kapazitätsverhältnis einzustellen. Als Näherung

kann ein linearer Zusammenhang zwischen $\log k$ und $\log P$ angenommen werden. Der überkritische, stark kompressible Bereich gestattet es, durch geringe Druckänderungen starke Änderungen der Dichte und damit des Kapazitätsverhältnisses zu bewirken.

Hierbei ist es aber wiederum notwendig, für die Praxis einen Kompromiß zu schließen. Durch die hohe Kompressibilität steigt die experimentelle Unsicherheit, und es kann besonders für eine gute Reproduzierbarkeit von Vorteil sein, die Temperatur deutlich über der kritischen Temperatur zu wählen. Der Temperatureinfluß ist in der Auftragung gegen P gering und überschaubar oder tritt gar nicht in Erscheinung.

Als weitere Möglichkeit kann das Kapazitätsverhältnis durch Änderung der stationären Phase (besonders durch deren Volumen oder Adsorptionsfläche) in vorherberechenbarer Weise geändert werden. Dies bietet in einem gewissen Rahmen die Möglichkeit, ein für die gewünschte Trennung günstiges Kapazitätsverhältnis einzustellen. Für Analysen ist es als günstig anzusehen, wenn das Kapazitätsverhältnis der zu trennenden Substanzen zwischen 1 und 10 liegt. Die SFC bietet mehrere Möglichkeiten, durch die oben beschriebenen Mittel dieses Ziel zu erreichen. Im Vergleich zur Gaschromatographie, wo das Kapazitätsverhältnis durch Temperatursteigerung herabgesetzt

werden kann, bedeutet die Steigerung der Dichte durch Druckeinwirkung eine wesentlich schonendere Behandlung für die Probe. Vergleicht man mit der flüssigkeitschromatographischen Trennung, so können in der SFC unter Beibehaltung des Lösungsmittels (allerdings jetzt mit Temperatursteigerung über die kritische Temperatur) geringere Dichten und damit größere Kapazitätsverhältnisse eingestellt werden.

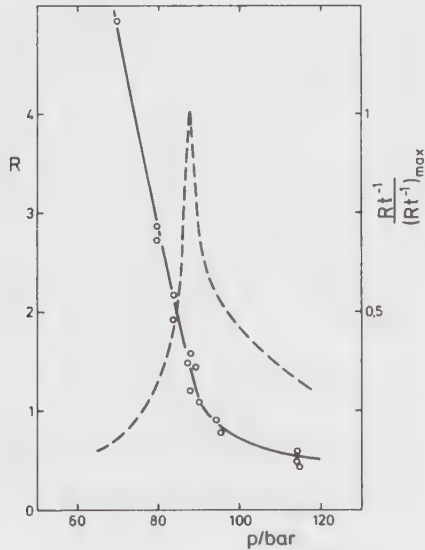


Abb. 7.1 Auflösung und Auflösung pro Zeit für ein Beispiel aus der SFC

Ein wichtiger Gesichtspunkt wurde an einem allerdings wenig beeindruckenden Beispiel untersucht. Die für die Chromatographie definierte Auflösung

$$R = \frac{t_{R1} - t_{R2}}{t_{w1} + t_{w2}}$$

wurde anhand der beiden Testsubstanzen Naphthalin und Fluoren untersucht. Da auf diesen Gesichtspunkt von vornherein kein großes Gewicht gelegt wurde (große Teilchen, großvolumiger Detektor) sind die erzielten Werte als relativ schlecht anzusehen. Für schwierige Trennprobleme könnte die Auflösung schon durch einfache apparative Maßnahmen wesentlich gesteigert werden.

Aber an diesem groben Beispiel sind doch einige wichtige Punkte zu erkennen. Bei niedrigen Drücken und den dort hohen k -Werten wurde eine sehr hohe Auflösung erreicht. Durch das Absinken der k -Werte sinkt ebenfalls die Auflösung. Gleichzeitig verkürzt sich aber auch die Analysenzeit. Die pro Zeiteinheit erreichte Auflösung geht durch ein deutliches Maximum⁺) bei ca. 90 bar. Hier liegen die k - Werte in den o.a. günstigen Bereich $1 < k < 10$.

+) Begründungen für das Vorliegen eines solchen Maximums können aus einfachen Beziehungen (79) gegeben werden.

Mit diesem Hinweis soll der Exkurs in die praxisbezogene Analytik abgeschlossen werden. Die vorliegende, an sich stärker theoretisch geprägte Arbeit kann aber sicherlich über weitere Fragestellungen aus der angewandten Analytik grundsätzliche Auskünfte geben.

Literaturverzeichnis

- 1 T.H. Gouw, R.E. Jentoft, Adv. Chromatogr. 13, 1 (1975).
- 2 E. Klesper, A.H. Corwin, D.A. Turner, J.Org. Chem. 27, 700 (1962).
- 3 S.T. Sie, W. van Beersum, G.W.A. Rijnders, Separation Sci. 1, 459 (1966).
- 4 S.T. Sie, W. van Beersum, G.W.A. Rijnders, Separation Sci. 2, 699 (1967).
- 5 S.T. Sie, G.W.A. Rijnders, Separation Sci. 2, 755 (1967).
- 6 S.T. Sie, G.W.A. Rijnders, Separation Sci. 2, 729 (1967).
- 7 M.N. Myers, J.C. Giddings in E.S. Perry, C.J. van Oss: Progress in Separation and Purification. Vol. 3. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 113.
- 8 J.C. Giddings, M.N. Myers, J.W. King, J. Chromatogr. Sci. 7, 276 (1969).
- 9 R.E. Jentoft, T.H. Gouw, Anal. Chem. 48, 2195 (1976).
- 10 E. Klesper, W. Hartmann, J. Polym. Sci., Pol. Lett. Ed, 15, 9 (1977).
- 11 E. Klesper, W. Hartmann, Eur. Polym. J. 14, 77 (1978).
- 12 J.A. Nieman, L.B. Rogers, Separation Sci. 10, 517 (1975).
- 13 W. Asche, Dissertation, Clausthal-Zellerfeld 1977.
- 14 D. Bartmann, G.M. Schneider, Chem.-Ing.-Tech. 42, 702 (1970).
- 15 D. Bartmann, Dissertation, Bochum 1972.

- 16 D. Bartmann, Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 76, 336 (1972).
- 17 D. Bartmann, G.M. Schneider, J. Chromatogr. 83, 135 (1973).
- 18 U. van Wasen, Diplomarbeit, Bochum 1974.
- 19 U. van Wasen, G.M. Schneider, Chromatographia 8, 274 (1975).
- 20 Angew. Chem. 90, 747 - 802 (1978).
- 21 E. Stahl, W. Schilz, Z. Anal. Chem. 280, 99 (1976).
- 22 E. Stahl, J. Chromatogr. 142, 15 (1977).
- 23 O.G. Vitzthum, P. Hubert DBP 2127642 (1975), Studiengesellschaft Kohle.
- 24 O.G. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, DBP 2127618 (1973) Hag AG.
- 25 S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chem.-Ing.-Tech, 46, 623 (1976).
- 26 J.B. Hannay, J. Hogarth, Proc.Roy.Soc. London 29, 324 (1879); 30, 178 (1880).
- 27 J.S. Rowlinson, M.J. Richardson, Adv. Chem. Phys. 2, 85 (1959).
- 28 J.S. Rowlinson: Liquids and Liquid Mixtures. 2. Aufl. Butterworths, London 1969.
- 29 E.U. Franck in H. Eyring, D. Henderson, W. Jost: Physical Chemistry - An Advanced Treatise. Vol. 1: Thermodynamics. Academic Press, New York 1971.
- 30 G.M. Schneider, Adv. Chem. Phys. 17, 1 (1970).
- 31 G.M. Schneider in: Chemical Thermodynamics. Vol. 2. Specialist Periodical Reports. Chemical Society, London 1978, Kap. 4.

- 32 J.M. Prausnitz: Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1969.
- 33 E. Grushka, E.J. Kikta jr., Anal. Chem. 49, 1004 A (1977).
- 34 H. Hemetsberger, W. Maasfeld, H. Ricken, Chromatogr. 9, 303 (1976).
- 35 A.I.M. Keulemans: Gas Chromatography. 2. Aufl. Reinhold, New York (1966).
- 36 A.B. Littlewood: Gas Chromatography. 2. Aufl. Academic Press, New York (1970).
- 37 W.J. Moore: Physical Chemistry. 5. Aufl. Longman, London 1972 .
- 38 E. Cremer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 802 (1965).
- 39 K. Unger, Chimia 28, 679 (1974).
- 40 J. Schick-Kalb, Dissertation, TH Darmstadt 1974.
- 41 A.V. Kiselev, Y.I. Yashin: Gas-Adsorption Chromatography. Plenum Press, New York, 1969 (Übers. a.d. Russischen).
- 42 P. Valentin, G. Guiochon, J. Chromatog. Sci. 14, 132 (1976).
- 43 H. Colin, J.C. Diez-Masa, G. Guiochon, T. Czajkowska, I. Miedziak in G. Schomburg, L. Rohrschneider: Chromatography 1978. Elsevier, Amsterdam 1978.
- 44 H.D. Everett, Trans. Faraday Soc. 60, 1803 (1964).
- 45 H.D. Everett, Trans. Faraday Soc. 61, 2478 (1965).
- 46 H.E. Stanley: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Clarendon Press, Oxford 1971.

- 47 L.R. Snyder, J.J. Kirkland: Introduction to Modern Liquid Chromatography, John Wiley a. Sons, Inc. 1974.
- 48 R.E. Jentoft, T.H. Gouw, *Analyt. Chem.* 44, 681 (1972).
- 49 I. Halász in J.J. Kirkland: Modern Practice of Liquid Chromatography. Wiley-Interscience, New York 1971.
- 50 H.D. Everett, *Trans. Faraday Soc.* 61, 1637 (1965)
- 51 T.M. Letcher in Chemical Thermodynamics, Vol. 2 Specialist Periodical Reports. Chemical Society, London 1978, Kap. 1.
- 52 E.A. Guggenheim: Mixtures. Clarendon Press, Oxford 1952.
- 53 I. Halász, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 140 (1973).
- 54 IUPAC: International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide. Pergamon Press, Oxford 1976.
- 55 API Research Project 44: Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. College Station, Texas, 1972. Table ja.
- 56 L'air Liquide: Encyclopedie des Gaz. Elsevier, Amsterdam 1976.
- 57 D.C. Locke, *Adv. Chromatogr.* 14, 87 (1976).
- 58 A.M. Rozen, *Russ. J. Phys. Chem.* 50, 837 (1976); *zhur. Fiz. Khim.* 50, 1381 (1976).
- 59 J.C. Wheeler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 308 (1972).
- 60 G.H. Findenegg, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 1282 (1974).
- 61 Chemical Rubber CO.: Handbook of Chemistry and Physics. 52. Aufl. Cleveland 1971.

- 62 Yu. V. Tsekhanskaya, N.G. Roginskaya, E.V. Mushkina, Russ. J. Phys. Chem. 40 1152 (1966).
- 63 Ehrlich, R.H. Farris, J. Phys. Chem. 73, 1164 (1969).
- 64 N.E. Khazanova, E.E. Sominskaya, Russ. J. Phys. Chem. 45, 1485 (1971). Zhur. Fiz. Khim. 45, 2625 (1971).
- 65 G. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London) A 219, 186 (1953).
- 66 G. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London) A 223, 446 (1954).
- 67 G. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London) A 225, 473 (1954).
- 68 B. Arris, Proc. Roy. Soc. (London) A 235, 67 (1956).
- 69 O. Levenspiel, W.K. Smith, Chem. Eng. Sci. 6, 227 (1957).
- 70 E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 160 (1973).
- 71 J.C. Giddings, S.L. Seager, J. Chem. Phys. 33, 1579 (1960).
- 72 V.R. Maynard, E. Grushka, Adv. Chromatogr. 12, 99 (1975).
- 73 E. Grushka, E.J. Kikta jr., J. Phys. Chem. 78, 2297 (1974).
- 74 A.C. Ouano, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 268 (1972).
- 75 Z. Balenovic, M.N. Myers, J.C. Giddings, J. Chem. Phys. 52, 915 (1970).
- 76 D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Bd. 1. 3. Aufl. Springer, Berlin 1967.
- 77 W.L. Robb, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. 19, 1504 (1951).
- 78 H. Brauer: Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen. Sauerländer, Arau 1971.
- 79 B.L. Karger in J.J. Kirkland: Modern Practice of Liquid Chromatography. Wiley - Interscience, New York 1971.

Lieferverzeichnis

- L 1 Messer Griesheim GmbH, Frankfurt
- L 2 Orlita KG., Gießen
- L 3 Zentrale Werkstätten der Abteilung f. Chemie,
RUB Bochum
- L 4 Hottinger Baldwin Meßtechnik GmbH, Darmstadt
- L 5 Heise Bourdon Tube Comp., Newton, Conn. USA
- L 6 Watanabe/ nbn Elektronik, Starnberg
- L 7 Deutsche L'Air Liquide Edelgas GmbH, Düsseldorf
- L 8 Packard Instrument GmbH, Frankfurt
- L 9 Chemische Werke Hüls, Marl
- L 10 E. Merck, Darmstadt
- L 11 Fluka AG, Buchs SG Schweiz
- L 12 High Pressure Equipment/ C.T. Hamburg
- L 13 Altex/ Kontron Technik GmbH, Echingen b. München
- L 14 Swagelok/Kontron Technik GmbH, Echingen b. München
- L 15 Chromatronix/ Inc., Berkeley USA
- L 16 Badische Industrien Edelstein Gesellschaft,
Elzach/ Schwarzwald
- L 17 Dr. H. Knauer OHG, Oberursel-Taunus
- L 18 SGE/ Werner Günther Analysentechnik, Griesheim-Hess.
- L 19 Winopal Forschungsbedarf, Hannover 51
- L 20 Kontron AG, Zürich, Schweiz

Bei Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider bedanke ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und viele Anregungen, Hinweise und Diskussionen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats und anregende Diskussionen zur Abfassung der Arbeit.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei allen Angehörigen des Institutes und der Zentralen Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Ulrich van Wasen

29. 7. 1947	in Essen geboren
	Eltern: Luise und Ernst van Wasen
1954 - 1958	Besuch der Grundschule in Essen
1958 - 1967	Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Essen
15. 7. 1967	Abitur
Okt. 1967 - März 1969	Wehrdienst
SS 1969	Beginn des Chemiestudiums an der Technischen Universität Clausthal
5. 10. 1971	Vordiplomprüfung
WS 1971	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Ruhr - Universität Bochum
Sept. 1973	mündliche Diplomprüfung
Nov. 1973 - 23. 10. 1974	Diplomarbeit "Untersuchungen zu den physikalisch-chemischen Grundlagen der Fluidchromatographie"
ab Nov. 1974	Doktorarbeit
ab 1. 2. 1977	Wiss. Assistent (m.d.V.b) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
	verheiratet, ein Kind

Offsetdruck
GmbH & Co. KG.

M. SCHADEL

86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b ☎ » Tel. 0951/54414 » 58461 «